АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXII

ВЫПУСК 6 ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXII 1958 № 6

ССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ НАД НИЖНИМ ПРЕДЕЛОМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян и Н. Н. Семенов

Пределы низкотемпературного самовоспламенения и кинетика горения дорода между этими пределами хорошо описываются следующей со-экупностью элементарных реакций:

$$H_2 + O_2 = 2OH - 18 \text{ ккал} \quad \text{зарождение цепи;} \tag{0}$$

$$OH + H_2 = H_2O + H + 14 \text{ ккал} \quad \text{продолжение цепи;} \tag{1}$$

$$H + O_2 = OH + O - 14 \text{ ккал} \quad \text{разветвление цепи;} \tag{2}$$

$$O + H_2 = OH + H + 2 \text{ ккал} \tag{3}$$

$$H \xrightarrow{\text{стенка}} \frac{1}{2} H_2. \quad \text{обрыв цепи на стенках;} \tag{4}$$

$$H + O_2 + M = HO_2 + M \quad \text{обрыв цепи в объеме.} \tag{5}$$

Реакция (2) ввиду ее большой эндотермичности протекает наиболее едленно. Ее энергия активации не может быть меньше 14 *ккал*. Энергии ктивации процессов (1) и (3) равны соответственно 10 и ~ 6 *ккал*. Сум-арная скорость горения водорода, очевидно, будет определяться в ко-ечном счете скоростью изменения концентрации атомарного водорода.

Следуя Н. Н. Семенову [1], для изменения концентрации атомарного юдорода и убыли молекулярного кислорода можно написать следующие ифференциальные уравнения:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = [2(1-\eta) - R]\,\xi, \tag{6}$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = (1-\eta)\,\xi, \tag{7}$$

де $\xi = [H]/[O_2]_0$ — относительная концентрация атомарного водорода; $= \frac{(O_2)_0 - (O_2)}{(O_2)_0}$ — относительная концентрация кислорода, израсходован-юго в реакции;

$$\tau = k_2 (O_2)_0 t, \tag{8}$$

$_2 = k_2' e^{-E_2/RT}$ — константа скорости реакции (2); E_2 — ее энергия акти-зации; $R = 2p_1/p_0$, где p_1 — давление на нижнем пределе, p_0 — началь-юе давление.

Разделив левую и правую части уравнения (6) на левую и правую асти уравнения (7) и проинтегрировав результат, получим выражение, вязывающее ξ и η

$$\xi = 2\eta + R\ln(1-\eta). \tag{9}$$

Зависимость ξ от η, вычисленная по формуле (9), приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что в ходе реакции относительная концентрация ато-марного водорода достигает очень больших значений (80%). В связи с тим нарушается соответствие между падением давления Δp и расходо-ванием веществ. Изменение давления в ходе реакции, регистрируемое

чувствительным манометром, будет связано как с падением давлен в результате реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, так и с увеличением давлен в результате образования атомарного водорода. Для вычисления исти ного падения давления, которое пропорционально уменьшению обще числа молекул в ходе реакции, имеем

$$\Delta(M) = \Delta(O_2) + \Delta(H_2) - (H_2O) - (H).$$

Но

$$\Delta(O_2) = \frac{1}{2}(H_2O)$$

и

$$\Delta(H_2) = (H_2O) + \frac{(H)}{2}.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta(M)}{(O_2)_0} = \frac{\Delta(O_2)}{(O_2)_0} - \frac{1}{2}\frac{(H)}{(O_2)_0}$$

или для стехиометрической смеси

$$\frac{\Delta p}{p_0/3} = \pi = \eta - \frac{1}{2}\xi. \quad (1$$

Как видно из уравнения (10), только при малом ξ падение давлен пропорционально выгоранию. Для нахождения связи между π и η вычте

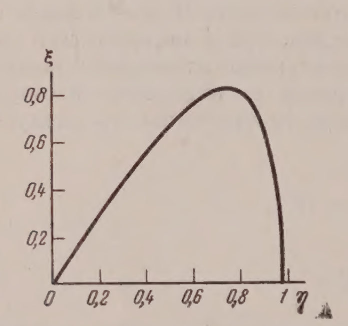


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации ξ атомов водорода от выгорания

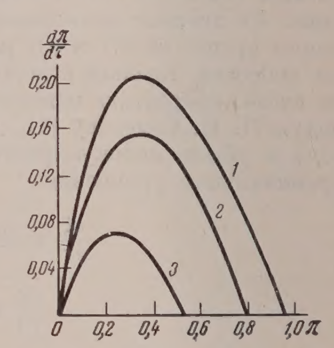


Рис. 2. Теоретические кривые $d\pi/d\tau - f(\pi)$ при различных R: $1 - R = 0{,}5$; $2 - R = 1$; $3 - R = 1{,}4$

из уравнения (7) уравнение (6), разделив предварительно левую и праву части уравнения (6) на два:

$$\frac{d\left(\eta - \frac{\xi}{2}\right)}{d\tau} = \frac{d\pi}{d\tau} = \frac{R}{2}\xi, \quad (1$$

или, подставляя выражение для ξ из уравнения (9), получим

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{R}{2}[2\eta + R\ln(1-\eta)]. \quad (1$$

Используя уравнения (9) и (10), выразим η через π:

$$R\ln(1-\eta) = \xi - 2\eta = -2\pi + 2\eta - 2\eta = -2\pi.$$

Отсюда $\ln(1-\eta) = -\frac{2\pi}{R}$ и $\eta = 1 - e^{-2\pi/R}$. Подставляя значения η и $R\ln(1-\eta)$ в уравнение (12), получим окончательно

$$\frac{d\pi}{d\tau} = R\left(1 - e^{-2\pi/R} - \pi\right). \tag{13}$$

На рис. 2 приведены теоретические кривые $d\pi/d\tau - \pi$, построенные Н. Н. Семеновым для различных R в 1944 г. по формуле, аналогичной формуле (13). Из кривых видно, что при больших R максимум безразмерной скорости реакции находится на 50% превращения. Это означает, что скорость расходования исходных веществ в зависимости от степени выгорания подчиняется автокаталитическому закону. При малых R наблюдается отклонение от этого закона. С уменьшением R максимум смещается в область малых превращений. Экспериментально этот вывод теории проверке не подвергался, очевидно, ввиду того, что исследование кинетики реакции при малых значениях R сопряжено с большими методическими трудностями. Как видно из выражения $R = 2p_1/p_0$, для получения малых R можно идти по линии увеличения p_0 или уменьшения p_1. Увеличение p_0 приводит к сильному сокращению периода индукции и реагирующая смесь при вплеске в сосуд воспламеняется раньше, чем ее давление доходит до заданного значения. Кроме того, при больших начальных давлениях, как показал А. А. Ковальский [2], наблюдается переход цепного воспламенения в тепловое. Таким образом увеличение p_0 не приводит к желаемому результату. Остается снизить p_1; этот путь является наиболее реальным, хотя при этом возникают трудности, связанные с измерением кинетики реакции при малых начальных давлениях. Воспользовавшись формулой (13), а также экспериментальными кинетическими кривыми падения давления со временем, перестроенными в форме зависимости $\frac{d(\Delta p)}{dt} - \pi\left(= \frac{\Delta p}{p_0/3}\right)$, можно путем трансформации экспериментальных кривых по оси ординат совместить последние с теоретическими (см. ниже). В случае, если такое совмещение удается, не трудно из коэффициентов трансформации α определить абсолютное значение константы разветвления k_2.

В самом деле для стехиометрической смеси имеем

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{d\left(\frac{\Delta p}{p_0/3}\right)}{d\left(k_2 O_2 t\right)} = \frac{9}{p_0^2 k_2}\frac{d\Delta p}{dt}.$$

Откуда

$$\alpha = \frac{d\Delta p/dt}{d\pi/d\tau} = \frac{k_2 p_0^2}{9}. \tag{14}$$

Зная α, легко вычислить $k_2 = 9\alpha/p_0^2$ и энергию активации E_2.

Целью настоящего исследования является проверка на основе кинетических измерений, проведенных в широком интервале температур и давлений, механизма горения водорода внутри пределов воспламенения и более точное определение константы реакции разветвления k_2 и ее энергии активации E_2.

Очевидно, точное значение константы разветвления и ее энергии активации будет иметь существенное значение как для расчетов скоростей окисления водорода в зависимости от различных параметров, так и для расчета скоростей других реакций, осуществляемых с участием реакции (2).

Рассмотрение литературных данных, касающихся энергии активации реакции (2) $\dot{H} + O_2 = \dot{O}H + \dot{O}$, свидетельствует о существовании большого разнобоя между значениями E_2, определенными различными исследователями в разное время, главным образом из температурной зави-

симости верхнего или нижнего предела воспламенения. Иллюстрацие сказанному может служить таблица, приведенная Варреном [3] в его работе Из этой таблицы видно, что для E_2 в различное время получены значения лежащие в интервале от 29 000 до 17 000 *кал*.

Большое расхождение в значении E_2, определенной в разное врем различными исследователями, в основном из температурной зависимост верхнего предела воспламенения в интервале температур 450—550° С связано, по-видимому, с методикой измерения p_2 и влиянием на него па ров воды, образующихся в ходе определения предела. Более точно E определяется из данных по кинетике горения водорода внутри полуостров воспламенения. Кинетика горения водорода над нижним пределом впер вые была изучена А. А. Ковальским [2]. Воспользовавшись этими дан ными, Н. Н. Семенов [4, 5] еще в 1938 г. вычислил значения константы ре акции (2) для двух температур. Из температурной зависимости констант им было получено $E_2 = 18\,000$ *кал/моль*. Значение $E_2 = 17\,000$ *кал* был найдено из температурной зависимости p_2 Б. Льюисом и Г. Эльбе [6] 1942 г. Этими авторами впервые для обработки реакционного сосуда бы применен тетраборат калия, позволивший понизить нижний предел переместить полуостров самовоспламенения в область низких темпера тур (340° С). Снижение температуры самовоспламенения позволило све сти до минимума образование воды и, следовательно, ее влияние н предел.

В 1944 г. В. В. Воеводский [7], на основании анализа большого ко личества экспериментальных данных по положению мыса полуостров воспламенения, получил для E_2 значение 18 000 *кал*. Энергию активаци для процесса разветвления можно определить также из данных по зави симости периода индукции от давления и температуры, если исходить и предположения, что в ходе периода индукции соблюдается равенство [8]

$$\varphi t_{\text{инд}} \approx \text{const},$$

откуда

$$t_{\text{инд}} = \frac{c}{k_2 p_{O_2}\left(1 - \frac{p_1}{p}\right)}. \qquad (15$$

Пользуясь этой формулой, один из авторов [9] в 1942 г. определи E_2 на основании экспериментальных данных, лежащих в довольно уз ком температурном интервале 23° С. В то время для E_2 была получена ве личина, равная 23 000 *кал/моль*.

Краткий и неполный обзор литературы, связанный с определение энергии активации реакции разветвления, показывает, насколько не обходима постановка новых кинетических исследований, осуществленны в более широком интервале температур и давлений, в условиях большей изотермичности реакции. В настоящее время для постановки таких опы тов имеются все возможности.

Исследователи научились получать значения нижнего предела, лежа щие в несколько десятков раз ниже соответствующих значений, полученны прежде. При таких малых значениях p_1 становится возможным более глу бокое, по сравнению с нижним пределом, проникновение в область вос пламенения. Имея дело с такими низкими значениями p_1, по температур сравнительно легко охватить интервал в 100—200° С. Ввиду низких дав лений скорость реакции мала, мало и количество тепла, выделяемое ре акцией в единицу времени. Следовательно, можно вовсе не опасаться разогрева реагирующей смеси.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Опыты по изучению кинетики горени водорода над нижним пределом проводились в кварцевом сосуде диаметром 58 *мм* длиной 100 *мм*. Сосуд был последовательно промыт плавиковой кислотой, а зате тетраборатом калия.

Перед опытами реактор обрабатывался многократными вспышками эквимолекулярной смеси водорода с кислородом. Обработка считалась законченной, когда последующие вспышки не приводили к снижению положения нижнего предела. Как предел, так и выгорание реагирующей смеси измерялись при помощи мембранного манометра чувствительностью 0,007 *мм* рт. ст. на 1 *мм* шкалы. Кинетические измерения проводились мембранным манометром чувствительностью 0,014 *мм* рт. ст. на 1 *мм* шкалы. Следуя А. А. Ковальскому [2], падение давления со временем мы регистрировали на движущейся фотобумаге при помощи луча, отраженного последовательно от зеркальца, прикрепленного к иголке звукоснимателя, и от зеркальца мембранного манометра. Звукосниматель во всех опытах приводился в колебание с частотой 300 *гц*. Чтобы иметь возможность проследить наряду с кинетикой реакции и за периодом индукции в сравнительно широком интервале температур и давлений, было необходимо свести до минимума время вплеска и выравнивания давления в реакторе, а также устранить

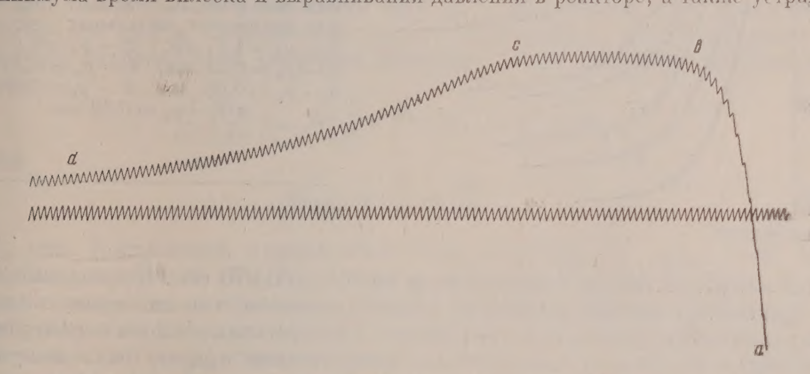


Рис. 3. Фотозапись кинетики горения водорода при 522° С, p_0 – 1,2 *мм* рт. ст. и $p_1 = 0{,}11$ *мм* рт. ст. Время между соседними пиками 1/300 сек.

начальный толчок газа о мембрану. От последнего легко удалось освободиться, осуществив двухсторонний вход газа в реактор [10]. Однако сократить время вплеска и выравнивания давления ниже 0,04—0,05 сек. в условиях, когда начальное давление смеси в реакторе не превышает 1,2 *мм* рт. ст., нам не удалось.

Недостатком методики было наличие устройства для двухстороннего впуска газа в реактор, несколько повысившего объем коммуникаций, что, даже при соответствующих поправках, вводит некоторую неточность в определении кинетических параметров. Для уменьшения ошибки, обычно вкрадывающейся при нахождении скорости реакции путем дифференцирования кинетических кривых $\Delta p - t$, опытные кривые, увеличенные предварительно при помощи эпидиаскопа около 10 раз, проектировались на миллиметровую бумагу, прикрепленную на экране.

На рис. 3 приведена фотозапись вплеска и, выравнивания давления в реакторе (участок *ab*), периода индукции (участок *bc*) и воспламенения газа, сопровождающегося падением давления (участок *cd*). Запись сделана при давлении реагирующей смеси, равном 1,2 *мм* рт. ст., и температуре 502° С. Нижний предел в этих условиях был равен 0,12 *мм* рт. ст. Угловая скорость вращения барабана 1 об/сек. Расстояние между пиками равно 1/300 сек. Периметр барабана l = 28 *см*. Описанной методикой была измерена кинетика воспламенения водорода при восьми различных температурах, лежащих в интервале 460—600° С, и при различных давлениях от 0,3 до 1,2 *мм* рт. ст. при значениях нижнего предела, лежащих между 0,16 и 0,07 *мм* рт. ст.

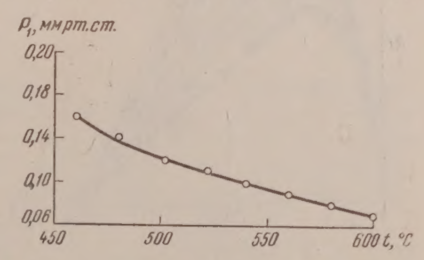


Рис. 4. Нижний предел воспламенения как функция температуры

На рис. 4 приведена зависимость нижнего предела p_1 от температуры. Из температурной зависимости нижнего предела находим $E_1 = 7200$ *кал/моль*.

На рис. 5 для примера приведены кривые падения во времени давления при 522° С для семи различных начальных давлений p_0. Из кривых видно, что все они имеют S-образную форму и сильно растянуты во времени. Периоды индукции с повышением начального давления от 0,38

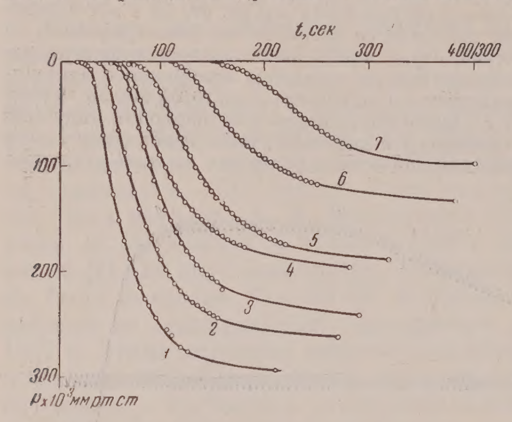


Рис. 5. Кинетические кривые окисления водорода, полученные при 522°С для различных начальных давлений: *1* — $p_0 = 1{,}2$ *мм*; *2* — $p_0 = 1{,}0$ *мм*; *3* — $p_0 = 0{,}87$ *мм*; *4* — $p_0 = 0{,}75$ *мм*; *5* — $p_0 = 0{,}63$ *мм*; *6* — $p_0 = 0{,}51$ *мм* и *7* — $p_0 = 0{,}38$ *мм*

до 1,2 *мм* рт. ст. резко сокращаются от 0,5 до 0,076 сек. Проведение опытов при более высоких давлениях не имело смысла, так как время вплеска и выравнивания давления в реакционном сосуде становилось соизмеримым с периодом индукции. Аналогичные кинетические кривые были получены и при других температурах.

Обсуждение результатов

Рассмотрим вначале зависимость безразмерной скорости реакции $d\pi/d\tau$ от выгорания π при 522° С для различных значений $R = 2p_1/p_0$. На рис. 6 сплошными линиями нанесены теоретические кривые, вычисленные по формуле (13) для R, соответствующих семи опытным значениям p_1 и p_0. Для сопоставления опытных данных с теоретическими первые вначале,

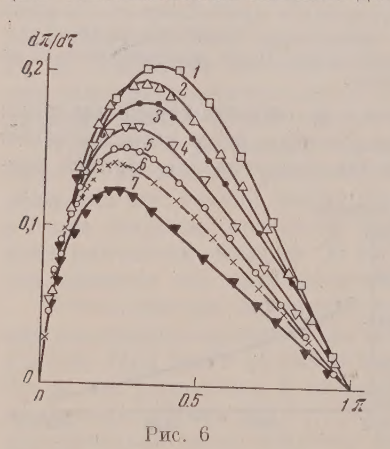


Рис. 6

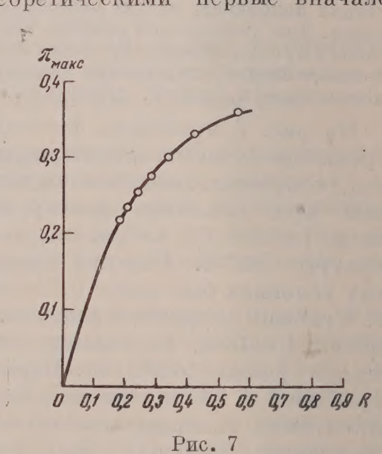


Рис. 7

Рис. 6. Зависимости $d\pi/d\tau$ от π при R: *1* — 0,56; *2* — 0,42; *3* — 0,34; *4* — 0,28; *5* — 0,24; *6* — 0,21 и *7* — 0,18 соответственно, вычисленные по формуле (11). Различными значками на сплошных кривых обозначены экспериментальные точки

Рис. 7. Зависимость $\pi_{\text{макс}}$ от R

как отмечалось выше, были перестроены в виде зависимости $d\Delta p/dt$ — π, а затем полученные кривые, поскольку во всех случаях выгорание было полное, были трансформированы по оси абсцисс к $\pi = 1$. Затем каждая

з семи опытных кривых была трансформирована по оси ординат так, тобы максимальное значение скорости реакции каждой опытной кривой овпало с максимумом теоретической кривой, вычисленной для данюго R.

На рис. 6 различными значками нанесены опытные значения скоростей еакции в зависимости от π, полученные для разных значений R. Как идно из рисунка, экспериментальные кривые очень хорошо совмещаются с соответствующими теоретическими кривыми. В полном соответствии с теоретическим заключением, по мере уменьшения R максимум корости смещается в область малых выгораний. При $R = 0{,}18$ скорость остигает максимального значения при 22% выгорания. Из уравнения 13) нетрудно найти зависимость $\pi_{\text{макс}}$ — выгорания, соответствующего аксимуму безразмерной скорости реакции, от R. Условием максимума вляется

$$\frac{d}{d\pi}\left(\frac{d\pi}{d\tau}\right) = R\left(\frac{2}{R}\, e^{-2\pi_{\text{макс}}/R} - 1\right) = 0.$$

)тсюда

$$\pi_{\text{макс}} = \frac{R}{2} \ln \frac{2}{R}\,. \qquad (16)$$

На рис. 7 сплошной кривой вычерчена зависимость $\pi_{\text{макс}}$ от R, вычисленная по формуле (16). Кружочками нанесены опытные значения $\pi_{\text{макс}}$, соответствующие семи значениям R. Как видно из рисунка, опытные значения прекрасно укладываются на теоретическую кривую. Значения k_2, вычисленные из коэффициентов трансформации α семи опытных кривых, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение константы k_2 скорости реакции разветвления при 522° С $P = 0{,}106$ *мм* рт. ст.

№ опыта	P_0, *мм* рт. ст.	$R = \frac{2p}{p_0}$	k_2, *мм*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$
23	0,38	0,56	75
25	0,51	0,42	80
26	0,63	0,34	84
27	0,75	0,28	78
28	0,87	0 24	86
30	1,0	0,21	85
32	1,2	0,18	100
			Среднее 84

Как видно из последнего столбца табл. 1, константа скорости реакции (12), за исключением опыта № 32, имеет для всех давлений практически одинаковое значение. В дальнейших расчетах мы пользуемся средним из семи значений k_2, а именно $k_2 = 84$ *мм*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Результат сопоставления опытных значений скоростей реакции от глубины выгорания с вычисленными по формуле (13) для температур: 460, 480, 502, 540, 560, 580, и 600° С приведен на рис. 8. Как видно из рисунка, хорошее согласие между ними сохраняется и для других температур. В некоторых случаях, как это видно по кривой *7* (опыт *52*) на рис. 8, максимум скорости достигается при 18—20%-ном превращении исходной смеси.

Аналогичным способом были определены значения k_2 для других температур. Ниже приводится сводная таблица значений k_2, полученных для восьми температур.

Из температурной зависимости константы скорости реакции $k_2 = k_2' e^{-E_2/RT}$ можно вычислить энергии активации E_2.

На рис. 9 приведена зависимость $\lg k_2$ от $1/T$. Как видно из рисунк опытные данные хорошо укладываются на прямую линию. Из наклон прямой находим $E_2 = 15\,100$ *кал/моль*. Имея E_2 и k_2, можно вычисли величину предэкспоненциального множителя, k_2', например для $T = 522°$ и сравнить ее с соответствующим значением, полученным из числ столкновений. Для 522°C, $k_2 = 6{,}7 \cdot 10^{-15}$ *см³/сек*, отсюда

$$k_2' = \frac{k_2}{e^{-E_2/RT}} = \frac{6.7 \cdot 10^{-16}}{10^{-\frac{15100}{4,6 \cdot 795}}} = 0{,}94 \cdot 10^{-10}.$$

Из числа столкновений имеем $k_2' = \pi\sigma^2 u$. Принимая $u \simeq 4{,}5 \cdot 10^5$ *см/се* $\sigma = 10^{-15}$ *см²*, получим $k_2' \simeq 15 \cdot 10^{-10}$. Это означает, что для реакции (1 $\dot{H} + O_2 = \dot{O}H + \dot{O}$ стерический мн житель порядка 0,1. Выражени для константы скорости реакци в окончательном виде можно на писать

$$k_2 \approx 0{,}94 \cdot 10^{-10} e^{-15 \cdot 100/RT} \text{ см}^3/\text{сек}. \quad (17$$

Таблица 2

Зависимость k_2 от температуры

t, °C	k_2, *мм⁻¹ сек⁻¹*	k_2, $\frac{см^3}{сек} \cdot 10^{+15}$
460	42,5	3,12
480	58,5	4,4
502	67,5	5,22
522	84	6,7
540	108	8,8
560	120	10,02
580	155	13,2
600	186	16,2

Константа скорости реакции раз ветвления k_2, вычисленная Н. Н Семеновым [5], $k_2 = 1 \cdot 10^{-15}$ *см³/се* [на основании экспериментальны данных А. А. Ковальского [2] при $T = 520°$ С, близка к значению, полу ченному выше ($6{,}7 \cdot 10^{-15}$ *см³/сек*) В монографии [11], посвященной ме ханизму окисления и горения водорода, А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский использовали $k_2 = 4{,}25 \cdot 10^{-12} \sqrt{T} e^{-\frac{1800}{RT}}$, почти в пять раз меньшую при веденной выше. Сравнительно недавно появились две работы, в которы также вычислена k_2. В работе по ингибированию верхнего предела

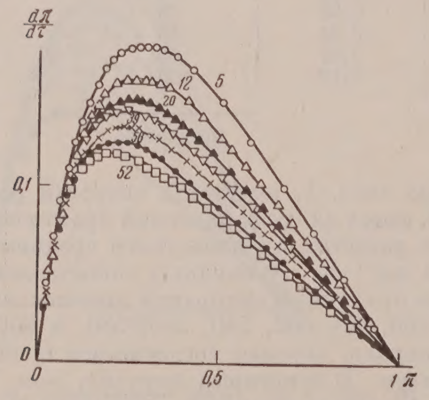


Рис. 8. Зависимость $d\pi/d\tau$ от π для различных температур и разных R в опытах: *5* — 460°C, $R = 0{,}323$; *12* — 480° С, $R = 0{,}28$; *20* — 552° С, $R = 0{,}24$; *39* — 540° С, $R = 0{,}2$; *52* — 560°С, $R = 0{,}167$; 56 — 580°С, $R = 0{,}179$; *60*—600°С, $R = 0{,}22$. Сплошные кривые вычислены по формуле (11). Значками обозначены экспериментальные значения

воспламенения водородо-кислородных смесей небольшими добавками этана Болдуин, Корней и Симмонс [12] получили для $T = 520°$ С, $k_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-15}$ *см³/сек*.

В работе, посвященной влиянию состава смеси на нижний предел воспламенения водорода с кислородом в сосудах, обработанных KCl, Болдуин [13] получил $E_2 = 15{,}2$ *ккал/моль*, а также оценил k_2 при $T = 520°$ С. По этим данным $k_2 = 4{,}5 \cdot 10^{-15}$ *см³/сек*.

Воспользовавшись значением константы k_2 разветвления, вычислим из условия нижнего предела вероятность ε гибели атомов H на стенках кварцевого реактора, промытого тетраборатом калия, при 522° С.

На нижнем пределе $\varphi = 0$ или $2k_2(O_2) - k_4 = 0$. Отсюда

$$(p_{O_2})_{пред} = \frac{k_4'}{2k_2}, \qquad (18)$$

k_4 — константа скорости гибели атомов H на стенках. Так как предел воспламенения чрезвычайно низок, можно считать, что реакция протекает в кинетической области. Ввиду чего можно положить

$$k_4 = \varepsilon u/d,$$

u — тепловая скорость движения атомов H, d — диаметр сосуда. Подставляя значение k_4 в формулу (19), получим $(p_{O_2})_{пред} = \varepsilon u/2dk_2$, откуда $\varepsilon = \frac{2p_{O_2}dk_2}{u}$ при 522° С, $p_1 = 0{,}106$ *мм* рт. ст. и $p_{O_2} = 0{,}035$ *мм* рт. ст. или $4{,}45 \cdot 10^{14}$ *молекул/см*^{3}, принимая $u = 4{,}5 \cdot 10^5$ *см/сек*, получим $\varepsilon \cong 7{,}7 \cdot 10^{-5}$.

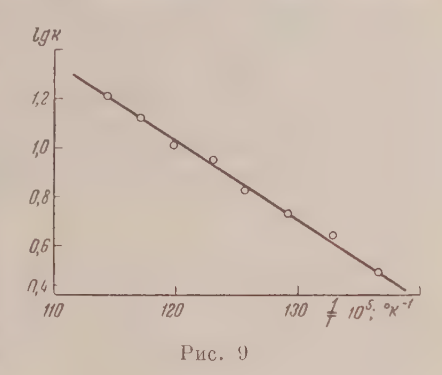


Рис. 9

Энергию активации E_2 можно вычислить также из температурной зависимости коэффициентов трансформации по оси абсцисс кинетических кривых $\pi - t$, полученных при $R = \text{const}$. Уравнение (13) можно переписать в виде $d\pi/d\tau' = 1 - e^{-2\pi/R} - \pi$, где $\tau' = \tau R = k_2(O_2)Rt$. Интегрируя это уравнение, получим

$$\int_0^{\pi} \frac{d\pi}{1 - e^{-2\pi/R} - \pi} = \int_0^{\tau'} d\tau' = \tau' = k_2(O_2)Rt,$$

τ' является функцией R и π. При постоянном R — τ' становится функцией лишь одной переменной π. Пересчитав опытные зависимости $\Delta p - t$, полученные при разных температурах и $R \simeq 0{,}23$ к зависимости $\pi - t$, и, начертив каждую из них, мы сначала трансформировали их по оси ординат (по π) к одному значению, условно принятому за единицу (к кривой, полученной в опыте № 55). Такую операцию можно произвести, поскольку выгорание во всех рассмотренных ниже опытах полное.

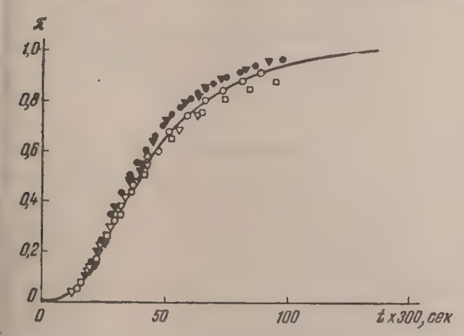


Рис. 10. Результат трансформации по времени кинетических кривых, полученных при 480, 502, 522, 540, 600° С и R=0,23 к кривой при 580° С

Результаты трансформации этих кривых, по оси абсцисс, к кривой опыта № 55 приведены на рис. 10. Сплошной линией изображена основная нетрансформированная кинетическая кривая, полученная при 580° С. Остальные пять кинетических кривых, полученных при 480, 502, 522, 540 и 600° С, до 50%-ного превращения исходных веществ хорошо ложатся на нетрансформированную кривую. Некоторые отступления, наблюдаемые при больших выгораниях, возможно связаны с неточным постоянством R. В этих опытах R, как видно из табл. 3, несколько менялось.

Значения коэффициентов трансформации $\alpha = t/\tau' = 1/k_2(O_2)R$, дл различных температур и давлений кислорода приведены в табл. 3 (сто. бец 3).

Таблица 3

Зависимость коэффициентов трансформации α от температуры

№ опыта	p_{O_2}	α	$\frac{1}{\alpha p_{O_2}} = k_2R$	T, °K	$a = k_2RT \times 10^{16}$	lg a	$R = \frac{2p_1}{p_0}$
13	0,4	1,61	1,55	753	1,165	0,067	0,233
20	0,333	1,445	2,08	775	1,61	0,206	0,236
28	0,29	1,36	2,53	795	2,04	0,303	0,244
38	0,28	1,165	3,06	813	2,49	0,397	0,238
55	0,23	1	4,3	853	3,66	0,564	0,221
60	0,202	0,945	5,25	873	4,57	0,66	0,225

Из температурной зависимости a находим искомую энергию актива ции E_2.

На рис. 11 приведена зависимость lg a от $1/T$. Из этого рисунка виднс что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, из на клона которой находим $E_2 = 15\,30$ *кал/моль*. Энергию активации E можно определить еще одним спосо бом из температурной зависимост периодов индукции, предшествующих воспламенению. Для этой цели воспользуемся уравнением (15). Так как для стехиометрической смес $p_{O_2} = {}^1/_3\ p_0$ уравнение (15) можем переписать

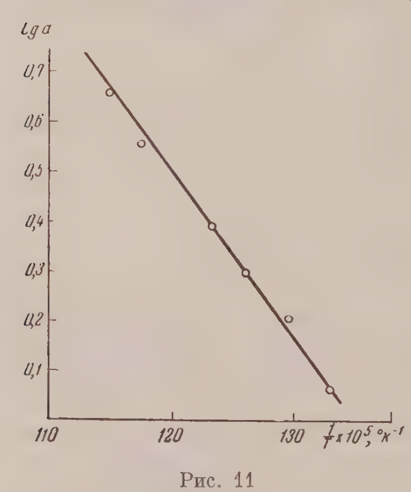


Рис. 11

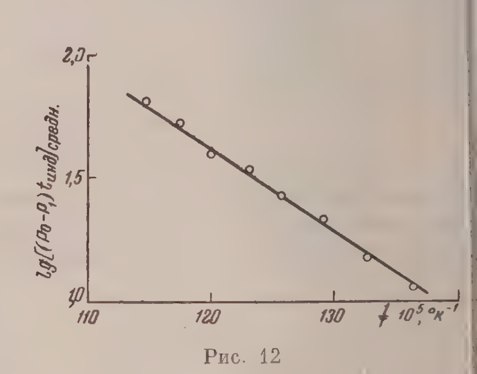


Рис. 12

$$t_{\text{инд}}\,(p_0 - p_1) = b, \tag{19}$$

где $b = 3c/k_2$ есть величина, пропорциональная $k_2 = k_2' e^{-E_2/RT}$. Из уравнения (19) следует, что при постоянной температуре произведение периода индукции на разность $(p_0 - p_1)$ при изменении начального давления должно сохраняться постоянным.

Ниже представлена табл. 4 по зависимости периода индукции от начального давления для восьми различных температур.

В четвертом столбце таблицы приведены значения $(p_0 - p_1)\ t_{\text{инд}}$. В табл. 4 не приведены данные, относящиеся к периодам индукции, соизмеримым со временем вплеска и выравнивания давления в реакторе, так как в этом случае относительная погрешность в определении $t_{\text{инд}}$ слишком велика.

Таблица 4

p рт. ст.	$p-p_1$ мм рт. ст.	$t_{инд}$ сек.	$(p-p_1)\,t_{инд}$ мм рт. ст. сек.	p мм рт. ст.	$p-p_1$ мм рт. ст.	$t_{инд}$ сек.	$(p-p_1)\,t_{инд}$ мм рт. ст. сек.
$T=460°$ C; $p_1=0{,}16$ мм рт. ст.				$T=480°$ C; $p_1=0{,}14$ мм рт. ст.			
				0,55	0,41	0,56	0,23
0,61	0,45	0,72	0,32	0,73	0,59	0,37	0,22
0,81	0,65	0,43	0,27	0,88	0,74	0,29	0,215
1,0	0,84	0,35	0,295	1,0	0,86	0,22	0,19
1,2	1,04	0,26	0,27	1,2	1,06	0,18	0,19
		Среднее	0,29			Среднее	0,21
$T=502°$ C; $p_1=0{,}12$ мм рт. ст.				$T=540°$ C; $p_1=0{,}1$ мм рт. ст.			
0,45	0,33	0,5	0,165	0,38	0,28	0,35	0,099
0,57	0,45	0,38	0,17	0,5	0,4	0,26	0,104
0,73	0,61	0,26	0,16	0,61	0,51	0,19	0,097
0,85	0,73	0,18	0,13	0,73	0,63	0,16	0,1
				0,84	0,74	0,13	0,093
		Среднее	0,16			Среднее	0,1
$T=560°$ C; $p_1=0{,}09$ мм рт. ст.				$T=580°$ C; $p_1=0{,}08$ мм рт. ст.			
0,33	0,24	0,4	0,096	0,42	0,34	0,21	0,072
0,45	0,36	0,23	0,083	0,58	0,5	0,14	0,07
0,55	0,46	0,18	0,083	0,7	0,62	0,1	0,062
0,69	0,6	0,14	0,085				
0,81	0,72	0,11	0,08			Среднее	0,068
		Среднее	0,085				
$T=522°$ C; $p_1=0{,}11$ мм рт. ст.				$T=600°$ C; $p_1=0{,}07$ мм рт. ст.			
0,38	0,27	0,51	0,138	0,39	0,32	0,18	0,05
0,51	0,4	0,35	0,14	0,52	0,45	0,10	0,045
0,63	0,52	0,23	0,12	0,61	0,54	0,08	0,044
0,75	0,64	0,18	0,116				
0,87	0,76	0,16	0,125			Среднее	0,046
		Среднее	0,128				

Как видно из таблицы, произведения $(p_0-p_1)t_{инд}$ при изменении давления, в пределах ошибок измерений остаются постоянными для каждой температуры. Таким образом опыт полностью подтверждает теоретический вывод $\varphi t_{инд} = \text{const}$. Поскольку

$$b = b'e^{-E_2/Rt} = (p_0-p_1)\,t_{инд},$$

строя зависимость

$$\lg\,[(p_0-p_1)\,t_{инд}]_{сред} \text{ от } 1/T,$$

мы должны получить прямую линию.

Зависимость

$$\lg\,[(p_0-p_1)\,t_{инд}]_{сред} - 1/T$$

приведена на рис. 12. Из рисунка видно, что опытные точки хорошо ложатся на прямую линию. Из наклона этой прямой получаем $E_2 = 15\,400$ *кал/моль*.

Таким образом все три метода определения энергии активации акции (2) приводят нас практически к одинаковому значению.

После того как определено сравнительно точное значение констан скорости реакции (2) и энергия активации этого процесса, становит возможным постановка новых задач, связанных с выяснением приро процессов разветвления в других реакциях; например, в реакции низ температурного горения окиси углерода в присутствии примесей водоро или паров воды. Кроме того, становится возможным вычисление по к нетике воспламенения и по смещению нижнего предела, констант э ментарных реакций и энергии активации атомного водорода с различны углеводородами, добавленными к смеси водорода с кислородом. В эт случае образующийся в ходе реакции атомный водород наряду с всту лением в реакцию (2) и гибелью на стенках будет реагировать с углев дородом по реакции $H + RH = R + H_2$, что приведет к повышению пр дела воспламенения и изменению кинетики реакции.

Исследование кинетики горения водорода в богатых кислородом см сях позволит вычислить константу скорости реакции и энергию активац реакции (1) $OH + H_2 = H_2O + H$. Так как в этих условиях конце трация радикалов [OH] становится сравнимой с концентрацией атом [H], суммарная скорость будет определяться изменением концентрац как атомов водорода, так и радикалов [OH]. Дальнейшее развитие рабо будет связано с решением поставленных выше задач.

Выводы

1. Изучена кинетика горения водорода над его нижним предел самовоспламенения в широком интервале температур от 460 до 600°

2. В том же интервале температур измерена зависимость периода и дукции, предшествующего воспламенению, от давления.

3. Показано, что в полном соответствии с теоретическими предста лениями Н. Н. Семенова, высказанными еще в 1944 г., максимум скорос реакции с уменьшением $R = 2p_1/p_0$ смещается в область малых выгорани Тем самым подтвержден вывод об образовании над нижним пределом сам воспламенения водорода с кислородом, больших концентраций атом водорода, нарушающих пропорциональность между скоростью реакци и падением давления в реагирующей системе.

4. Из полученных кинетических данных вычислены значения конста ты скорости реакции разветвления (2) для различных температур.

5. Тремя различными, не зависящими друг от друга, способами опр делена энергия активации реакции разветвления (2) $H + O_2 = OH +$ (Все три способа приводят практически к одинаковому значению E_2.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
30.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Докл. АН СССР, 44, 265, 1944.
2. А. А. Ковальский, Phys. Z. Sowjetun., 4, 723, 1933.
3. D. R. Warren, Proc. Roy. Soc., **211**, 96, 1952.
4. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, Ж. теор. и экспер. физики, **10**, 142 1940.
5. Н. Н. Семенов, Acta Physicoch. URSS, **20**, 291, 1945.
6. G. Elbe and B. Lewis, J. Chem. Phys, **10**, 366, 1942.
7. В. В. Воеводский, Кандидатская диссертация, ИХФ, 1944.
8. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
9. А. Б. Налбандян, Докторская диссертация, ИХФ, 1942; Ж. физ. хими 19, 210, 218, 1945.
10. А. Б. Налбандян, Phys. Z. Sowjetun., 4, 747, 1933.
11. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горен водорода, Изд-во АН СССР, 1949.
12. R. R. Boldwin, N. S. Corney, R. E. Simmons, Fifth symposium Combastion, 1954, стр. 502.
13. R. R. Boldwin, Trans Faraday Soc., **52**, 1344, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

АНОМАЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ КАТАЛИЗА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ. II

Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова

В предыдущей статье [1] было описано влияние соотношения концентраций катализаторов Na_2CrO_4 и $NiSO_4$, а также влияние температуры на скорость каталитического распада перекиси водорода.

Главное внимание в настоящей статье сосредоточено на исследовании электропроводности и криоскопии раствора, а также влиянии ионов водорода на скорость катализа; особенно много опытов посвящено поискам и изучению промежуточных соединений.

Экспериментальная часть

Влияние концентрации ионов H^+ на скорость катализа. Концентрация ионов водорода сильно влияет на скорость данной каталитической реакции. В нейтральной среде скорость катализа незначительна, а в кислой среде она резко увеличивается.

Концентрация серной кислоты изменялась от $6,25 \cdot 10^{-4}$ до $50,00 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Опыты проводились при 15° С; $c_{Cr} = 0,005$; $c_{Ni} = 0,01$; $c_{H_2O_2} = 0,17$ *моль/л*. Кинетические кривые *1*, *2*, *3*, *4* на рис. 1 отвечают концентрациям серной кислоты, равным соответственно $6,25 \cdot 10^{-4}$; $12,50 \cdot 10^{-4}$; $25,00 \cdot 10^{-4}$; $50,00 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Анализ кинетических кривых, представленных на рис. 1, приводит к необходимости строго различать катализ при $c_{H^+} < c_{Cr}$ и $c_{H^+} \geqslant c_{Cr}$.

При любой концентрации ионов водорода скорость реакции при наличной концентрации H_2O_2 либо незначительно изменяется, либо остается постоянной (пунктирное продолжение кривых *1* и *2* рис. 1).

В пределах концентрации кислоты от $6,25 \cdot 10^{-4}$ до $25,00 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*, как передают кривые *1*, *2*, *3*, возрастание скорости имеет место весьма непродолжительное время, затем скорость катализа по наличной концентрации субстрата падает по прямой линии, соответствующей уравнению первого порядка. Рост скорости в самом начале процесса, очевидно, связан с формированием промежуточного комплекса.

В указанных пределах концентраций H_2SO_4 отношение v/c_{H^+} сохраняется на всем протяжении процесса достаточно постоянным; следовательно, влияние концентрации кислоты выражается правильностью, по которой скорость катализа прямо пропорциональна концентрации ионов водорода $v = kc_{H^+}$. Эта закономерность имеет место в условиях, когда $c_{H^+} < c_{Cr}$.

Совершенно иная картина наблюдается при $c_{Cr} \leqslant c_{H^+}$. Кинетическая кривая *4*, отвечающая эквимолярности, когда $c_{H_2SO_4} = c_{Na_2CrO_4} = 0,005$ *моль/л* возрастает в начале процесса относительно медленно, вплоть до оставшейся наличной концентрации H_2O_2, равной 0,05 *моль/л*, затем она вдруг круто поднимается, достигая максимума при $c_{H_2O_2} = 0,017$ *моль/л*, после которого сразу падает до нуля; кривые при $c_{H^+} > c_{Cr}$ на рис. 1 не представлены.

Своеобразное течение катализа при $c_{H^+} \geqslant c_{Cr}$, явно отличное от каталитического процесса при $c_{H^+} < c_{Cr}$, связано с образованием надхромовых кислот и их доминирующей ролью в катализе.

В кислой области, когда $c_{H^+} > c_{Cr}$, скорость катализа в противоположность тем условиям, когда $c_{H^+} < c_{Cr}$, уменьшается с увеличением

концентрации кислоты, согласно уравнению $v = k/c^n_{H^+}$. В самом нача катализа на небольшом участке $n = 0$, затем значение n быстро дос гает значения единицы, но после превращения приблизительно полови субстрата $n > 1$, и скорость реакции v убывает с увеличением c_{H^+} зн чительно больше, чем этого требует зависимость $v < k/c_{H^+}$.

Изменение величин n от 0 до $n > 1$ по мере хода процесса согласует с тем обстоятельством, что в кислой среде соединения шестивалентно хрома в присутствии H_2O_2 переходят частично в трехвалентное состояние [

Е. И. Шпитальский изучал катализ H_2O_2 бихроматом калия при (носительно большой концентрации кислоты, а нами исследован катал H_2O_2 хроматом натрия при $c_{H^+} < c_{Cr}$. Существенное различие в кинети

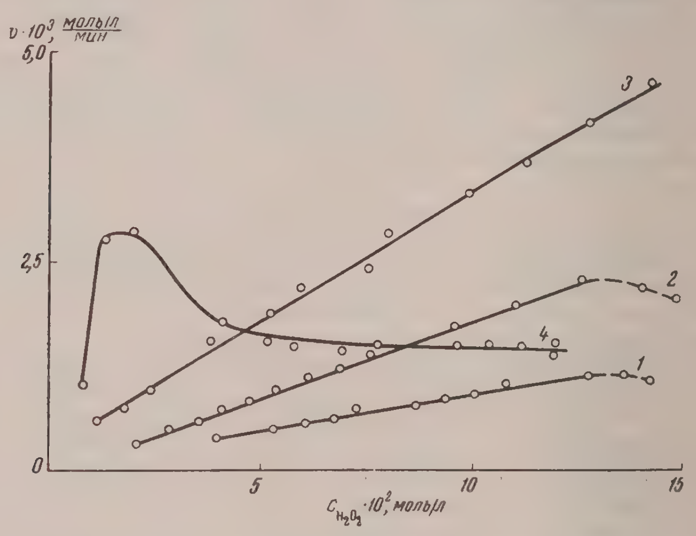


Рис. 1. Влияние концентрации ионов водорода на скорость катализа H_2O_2

реакции при избытке и недостатке кислоты заставило предполагать, чт она определяется, кроме всего прочего, катионами Na^+ и K^+. Однако эт разницу в катализе следует прежде всего усматривать в различной кон центрации ионов водорода.

Опыты, проведенные с хроматом калия *, показали, что в каталити ческом отношении он подобен хромату натрия. Зависимость кинетики ре акции от концентрации ионов H^+ побудила нас проследить изменения элек тропроводности реакционной смеси во время катализа.

Исследования электропроводности и темпера туры замерзания раствора. Измерение электропровод ности, во избежание разложения перекиси водорода платиновой чернью производилось в сосуде с гладкими платиновыми электродами [3].

Вначале приготовлялся кислый водный раствор $Na_2Cr_2O_7$ + NiSO в количестве 24 *мл* и измерялась его электропроводность, затем к при готовленному кислому раствору катализаторов прибавлялось 0,3—0,5 *м* концентрированной H_2O_2 и измерялась электропроводность полученно реакционной смеси от момента внесения H_2O_2 до практически полного е превращения. Опыты проводились при 15° С.

Ход изменения электропроводности представлен на рис. 2. Точки *а* со ответствуют электропроводности раствора без H_2O_2, точки *г*—полному разложению H_2O_2.

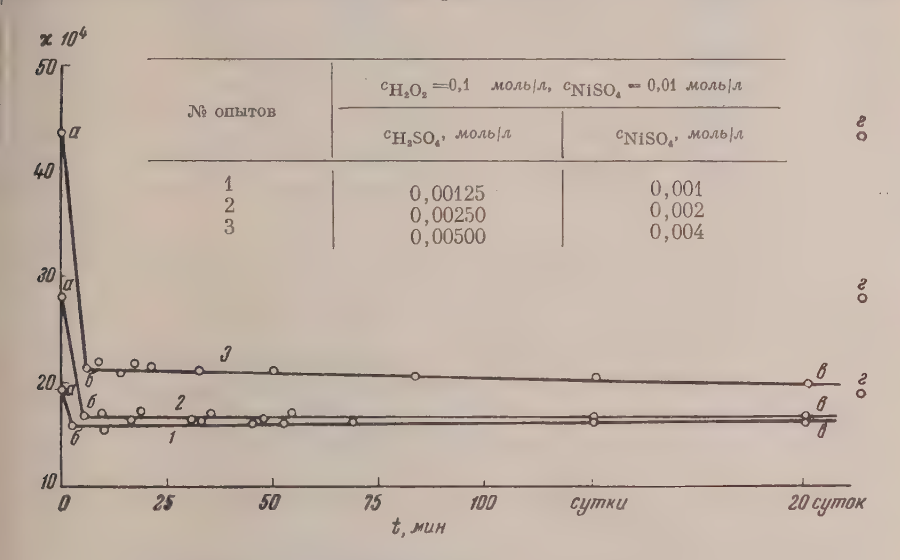
* Опыты проделаны Р. В. Колобковой.

Как видно, электропроводность резко падает от прибавления суб-трата, что отвечает участкам *аб* кривых.

Падение электропроводности от прибавления перекиси водорода под-иняется правильности, согласно которой, чем выше концентрация ионов H^+ и больше концентрация $Na_2Cr_2O_7$, тем значительнее уменьшается элек-ропроводность.

После первоначального резкого падения электропроводность далее на всем протяжении реакции остается постоянной, $d\varkappa/dt = 0$.

Неожиданным является то, что в принятых условиях в течение 20 су-ток электропроводность сохраняет постоянство, которое соответствует уча-сткам кривых *бв*, и лишь после нагревания смеси до 70—80° С в течение



№ опытов	$c_{H_2O_2}$ = 0,1 моль/л, c_{NiSO_4} = 0,01 моль/л	
	$c_{H_2SO_4}$, моль/л	c_{NiSO_4}, моль/л
1	0,00125	0,001
2	0,00250	0,002
3	0,00500	0,004

Рис. 2. Ход изменения электропроводности в процессе катализа. Нумерация кривых соответствует номерам опытов в таблице

20—25 мин., когда перекись целиком разложится, и последующего при-ведения смеси к температуре опыта, электропроводность увеличивается и практически достигает своего первоначального значения, соответ-ствующего точкам *г* на кривых.

В этих же условиях указанные закономерности сохраняются и при отсутствии в реакционной смеси сульфата никеля.

Если эти опыты проводить при относительно высоких температурах, то кривые в координатах $\varkappa$ — t после резкого первоначального падения возрастают в процессе катализа ($d\varkappa/dt > 0$) вплоть до практически пол-ного окончания реакции [4].

Проведенные опыты по изучению электропроводности позволяют вы-сказать следующие положения:

Падение электропроводности в самом начале, сразу же после прибав-ления субстрата, обусловлено формированием сложных комплексов, со-став которых определяется как ионами, находящимися в растворе, так и частицами субстрата.

Процесс образования комплексов совершается достаточно быстро, и последующий распад их определяет скорость катализа.

При взаимодействии субстрата с катализаторами возникает не менее двух промежуточных продуктов—активного, неустойчивого, и неактив-ного, относительно устойчивого.

Электропроводность определяется преимущественно образованием и

разложением неактивного комплекса, а активный продукт определяет скорость катализа.

Константа равновесия образования неактивного комплекса — достаточно большая величина.

Постоянное значение электропроводности на протяжении всего процесса после формирования комплексов обусловливается тем, что концентрация последних постоянная, т. е. $m = \text{const}$ и $dm/dt = 0$.

Полное разрушение комплексов, в том числе и неактивного, и связанная с этим регенерация ионов, послуживших для их образования, происходят только при достаточном нагревании.

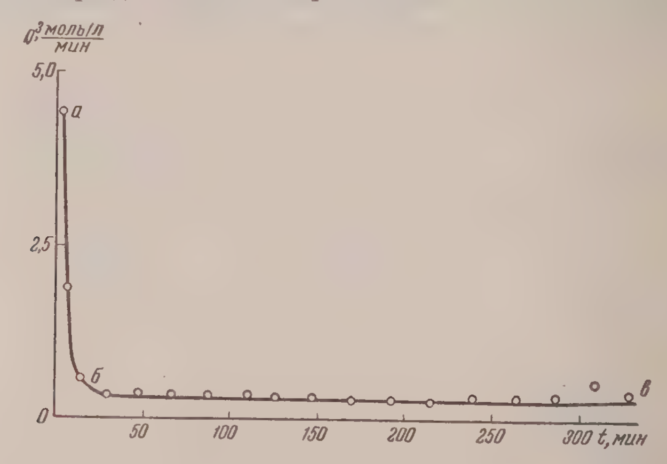


Рис. 3. Изменение скорости катализа во времени

Процесс формирования комплексов и их дальнейшее превращение состоит из нескольких макростадий:

1) Ионы + минимальное количество субстрата ⇄ неактивный комплекс.
2) Неактивный продукт + субстрат ⇄ активный комплекс.
3) Активный комплекс = неактивный комплекс + O_2.

Подтверждением высказанных положений служат результаты кинетических и криоскопических исследований, полученные в тех же условиях, в каких проводилось изучение электропроводности.

Кинетическая кривая, представленная на рис. 3, отвечает условиям опыта № 3 таблицы.

Как видно, в самом начале процесса, в первые 1—2 мин., скорость реакции резко падает (участок *аб*), затем она сохраняет свое постоянное значение в течение приблизительно 6 час. (участок *бв*), вплоть до почти полного разложения перекиси; последняя, как обычно, окончательно была разложена нагреванием до 70—80° С в течение 25 мин.

Перелом кривой указывает на образование двух комплексов с резко отличными константами распада [5], а последующий нулевой порядок реакции после перелома вполне соответствует постоянному значению электропроводности. Криоскопические исследования проводились в присутствии и в отсутствие сульфата никеля, при этом наблюдались одинаковые явления.

Концентрации катализаторов и кислоты для удобства наблюдения брались гораздо большие, чем для катализа, но отношения концентраций в точности соответствуют приведенным в таблице.

В одной из серий этих опытов реакционная смесь была составлена из следующих концентраций компонентов $c_{Na_2CrO_4} = 0{,}20$; $c_{H_2SO_4} = 0{,}25$; $c_{H_2O_2} = 0{,}30$ *моль/л*.

Для завершения реакции смесь стояла при комнатной температуре 10 суток, затем в течение последующих 12 суток ежедневно изменялась температура замерзания смеси.

В согласии с данными электропроводности и кинетическими измерениями температура замерзания смеси за это время оставалась постоянной. Однако после нагревания смеси до 70—80° C в течение 25 мин. температура замерзания явно понизилась и оставалась неизменной при повторных нагреваниях.

Показания термометра Бекмана в среднем для бидистиллята — 2,775 для реакционной смеси, наблюдавшиеся в течение 12 дней, до нагревания — 1,466, после нагревания и связанного с этим разрушения перекисей — 1,155. Как видно, изменения температуры замерзания смеси довольно большие, равные 1,309 и 1,620° С. Разница в измерениях температуры до и после разрушения неактивного комплекса составляет также значительную величину, равную 0,311° С. Наблюдаемые изменения температуры и электропроводности связаны с изменениями числа частиц, числа ионов и доказывают существование в растворе неактивного комплекса. Таким образом данные кинетики, криоскопии и электропроводности находятся в полном соответствии и подтверждают высказанные положения.

П е р х р о м а т ы н и к е л я. Перейдем теперь к изложению опытов, касающихся выделения промежуточных комплексов.

10 *мл* 80%-ной H_2O_2 охлаждалось сухим льдом почти до температуры плавления и при энергичном перемешивании к ней прибавлялся слегка охлажденный свежеприготовленный хромат никеля.

Коричневый осадок хромата никеля получался реакцией обмена между хроматом натрия и сульфатом никеля. Осадок отфильтровывался при отсасывании вакуум-насосом, несколько раз промывался дистиллированной водой и анализировался на хром и никель. Состав его отвечал формуле $NiCrO_4$. Хромат никеля растворяется в перекиси водорода, поэтому реакционная смесь окрашивалась в коричневый цвет.

После 5—10-минутного перемешивания к ней добавлялось 60—70 *мл* охлажденного сухим льдом этилового спирта. После этого реакционная смесь хорошо перемешивалась и оставлялась для завершения реакции на 1—2 часа на сухом льду.

По истечении этого времени из раствора выпадал осадок коричневого цвета. Осадок отфильтровывался при охлаждении сухим льдом и отсасывании вакуум-насосом, промывался 5—6 раз охлажденным этиловым спиртом и анализировался на содержание в нем перекисного кислорода. Перекисный кислород анализировался газометрически.

Остатки после удаления из них перекисного кислорода высушивались до постоянного веса и анализировались на содержание в них хрома и никеля. Хром определялся персульфатно-серебряным методом, а никель — по методу Чугаева, путем осаждения его диметилглиоксимом [6]. Сухой остаток после удаления перекисного кислорода имел следующую формулу $NiCrO_4$.

Количество выделившегося кислорода рассчитывалось на 1 моль сухого остатка. В среднем на 1 моль $NiCrO_4$ приходится 1 атом перекисного кислорода, это соответствует формуле $NiCrO_5$.

При более сильном охлаждении отношение числа молей $NiCrO_4$ и O_2 приблизительно равнялось 1 : 1, что дает повод допустить существование промежуточного комплекса состава $NiCrO_6$.

Полученные перхроматы никеля неустойчивы в воде и на воздухе особенно $NiCrO_6$. Они могут храниться только на сухом льду, а на воздухе и в воде перхроматы распадаются с выделением перекисного кислорода. $NiCrO_6$ значительно менее устойчив, чем $NiCrO_5$. На воздухе $NiCrO_6$ вначале превращается в $NiCrO_5$, затем в $NiCrO_4$.

Вследствие большой разницы в устойчивости синтезированных перхроматов никеля кинетические кривые распада $NiCrO_6$ в твердом состоянии имеют очень резкие переломы, которые указывают на то, что $NiCrO_5$ является индивидуальным веществом, а не случайной смесью $NiCrO_4$ с $NiCrO_6$ в ходе разложения последнего *.

* При проведении опытов с более разбавленными растворами H_2O_2 неоднократно получался продукт, в котором на 1 моль $NiCrO_4$ приходилось 0,3 моля перекисного кислорода.

Выводы

1. В условиях, когда $c_{H^+} < c_{Cr}$, скорость катализа H_2O_2 в присутстви Na_2CrO_4 и $NiSO_4$ увеличивается прямо пропорционально концентраци ионов водорода $v = kc_{H^+}$, но при $c_{H^+} > c_{Cr}$ имеет место обратная законс мерность — скорость реакции тем меньше, чем больше концентраци ионов H^+: $v < k/c_{H^+}$.

При $c_{H^+} < c_{Cr}$ кинетические кривые отвечают реакции первого порядка, а при $c_{H^+} \geqslant c_{Cr}$ они имеют максимум.

2. Электропроводность от прибавления субстрата вначале резко падает и при относительно небольших температурах она остается постоянно в течение многих суток, лишь после нагревания электропроводность увеличивается и достигает своего первоначального значения.

3. В согласии с изменениями электропроводности, температура замерзания реакционной смеси после завершения реакции в течение многи суток оставалась постоянной и лишь после нагревания она заметно понизилась.

Изменения электропроводности и температуры замерзания обусловлены изменениями числа частиц в ходе превращений.

4. Сделано предположение об образовании одного неактивного, довольно устойчивого комплекса, и двух активных, весьма неустойчивых комплексов. Существование неактивного комплекса доказано криоскопически и измерениями электропроводности. Активные продукты непосредственно синтезированы при взаимодействии субстрата с катализаторами.

Московский авиационный технологический институт

Поступила 3.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, **32**, 746, 1958.
2. Е. И. Шпитальский. Ж. Русск. физ-хим. о-ва; часть хим., **42**, 1085, 1910.
3. Е. И. Шпитальский и Н. И. Кобозев, Z. phys. Chem., **127**, 129, 1927.
4. Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова, Ж. физ. химии, **29**, 84, 1955.
5. Г. А. Богданов, Ж. физ. химии, **25**, 332, 1951.
6. А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов, Металлургиздат, 1949.

AN ANOMALOUS CASE OF CATALYSIS IN THE LIQUID PHASE. II.

G. A. Bogdanov* and *G. L. Petrova

(Moscow)

Summary

Within the region $c_{H+} > c_{Cr}$ the rate of reaction is directly proportional to the H^+ ion concentration but at $c_{H+} > c_{Cr}$ the rate of catalysis falls with rise in the H^+ concentration even with greater velocity than is required of an inverse proportionality relationship. The existence of two intermediate complexes has been proved by direct synthesis.

The presence of an inactive complex formed in small amounts has been demonstrated cryoscopically and by electrical conductivity measurements.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

НТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Н. С. Федорова

Диаграмма состояния железо-никелевых сплавов хорошо изучена.

Первое рентгеноструктурное исследование гальванических железо-никелевых спла- было выполнено в работе [1], где было установлено, что все гальванические сплавы леза и никеля являются растворами; область существования двух фаз распростра- ется от 14 до 58% никеля. Области гомогенности в гальванических сплавах уже, в сплавах, полученных термическим способом. Параметры решетки сплавов отли- этся от термических: сплавов с увеличенным параметром не было обнаружено.

Ф. Маршак и Д. Степанов [2] вторично исследовали структуру гальвани- ких железо-никелевых сплавов. Они подтвердили, что все сплавы являются рас- рами, причем до 25—30% никеля сплав имеет решетку типа железа, с более высо- м содержанием — типа никеля. В сплавах, содержащих 30—50% никеля, по их дан- м присутствие двух фаз обнаруживается очень слабо. В этом же интервале содержа- і никеля в сплаве авторами обнаружено увеличение параметра решетки одной фазы лава до 3,5Å. Параметров второй фазы авторам определить не удалось.

Таким образом, данные работы [1] не совпадают с результатами исследований Маршака и Д. Степанова. Последние [3] предполагают, что в сплаве с содержанием % никеля происходит образование соединения Fe_2Ni, которое растворяет избыток келя и вызывает обнаруженную ими прерывность в свойствах сплавов при перемен- м составе компонентов.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры гальванических же- зо-никелевых сплавов, содержащих 9, 18,31, 52, 64 и 88% никеля.

Экспериментальная часть

Сплавы получались электролизом водных растворов простых сернокислых солей леза и никеля, взятых в различных соотношениях, с добавкой лимонной кислоты и уксуснокислого натрия, при комнатной температуре и при перемешивании [4—6].

Рентгеноструктурное исследование гальванических сплавов проводилось на тановке УРС-70-К1 по методу Дебая—Шеррера, в камере Дебая $2R=57{,}3$ *мм*, без льтра. Рентгеновские лучи с длинами волн $K_{\alpha_1}=1{,}936$ Å, $K_{\alpha_2}=1{,}932$ Å и $K_\beta=$,753 Å получались на трубке марки БСВ 4 Fe.

Для получения порошков гальванических сплавов осадки наносились на необез- ренную, тщательно отполированную поверхность электрода из стали-3; покрытия делялись от основы, и полученная пленка использовалась для анализа состава и для иготовления образца. Измельченная пленка набивалась в целлулоидный капилляр иной 6—7 *мм* с внутренним диаметром 0,58 *мм* и в таком виде служила в качестве разца. Сплав, содержащий 88% никеля, исследовался в виде пленки толщиной 22 *мм* и шириной 1,5—2 *мм*, приклеенной цапон-лаком к стеклянному волоску.

Съемка производилась при силе тока в рентгеновской трубке 15 mA и напряжении kV, время экспозиции — 6 час. Диаметр дебаевских колец на рентгенограмме мерялся на компараторе типа ИЗА-2.

Расчет рентгенограммы сплава с 9% Ni приведен в табл. 1.

Изложенным методом были рассчитаны рентгенограммы всех сплавов.

Полученные данные о структуре гальванических Fe — Ni сплавов едены в табл. 2.

Эти результаты лучше предыдущих согласуются с имеющимися дан- ми о термических сплавах и подтверждают идентичность в строении лезо-никелевых сплавов, полученных термическим и гальваническим тем.

Из табл. 2, видно, что, подобно термическим, гальванические железо- келевые сплавы имеют различные параметры решетки в зависимости

Таблица

Расчет рентгенограммы сплава с 9% Ni

Интенсивность линий	Тип излучения	θ_1	$\Delta_1\theta$	θ'_2	θ_2	$\Delta_2\theta$	θ	$\sin\theta$	d, Å	hkl	a, ±0
3	β	25,913	0,234	25,679	25°41′	7′	25°34′	0,431	2,031	011	2,[illegible]
5	α	28,642	0,224	28,418	28°32′	7′	28°25′	0,476	2,032	011	2,[illegible]
1	α	42,561	0,158	42,403	42°24′	5′	42°19′	0,673	1,436	002	2,[illegible]
1	β	48,679	0,127	48,552	48°33′	4′	48°29′	0,749	1,171	112	2,[illegible]
4	α	55,631	0,093	55,538	55°32′	3′	55°29′	0,824	1,174	112	2,[illegible]
1	α	72,296	0,026	72,270	72°16′	1′	72°15′	0,952	1,015	022	2,[illegible]

Примечание. Решетка объемноцентрированная.

Таблица 2

%, Ni в сплаве	Параметр решетки $a \pm 0{,}005$ Å	Структура сплава
9	2,87	Одна фаза — объемноцентрированный куб
18	2,88	То же
31	2,90 3,57	Две фазы — объемноцентрированный и гранецентрированный куб
52	3,58	Одна фаза — гранецентрированный куб
64	3,57	То же
88	3,50	» »

от состава. Это опровергает данные авторов работы [1], которые в гал
ванических железо-никелевых сплавах не обнаружили увеличения п
раметра решетки.

По нашим данным величина параметра гальванических сплавов н
сколько отличается от термических, что можно объяснить одновременны
выделением водорода при получении гальванических сплавов и возможны
внедрением его в кристаллическую решетку. Однако характер изменени
параметра сохраняется в основном для обоих типов сплавов, независим
от метода получения.

По мере увеличения содержания никеля параметр решетки возрастае
при достижении 31% в сплаве возникает вторая фаза, отвечающая ра
твору железа в никеле.

При этом, в противоположность Ф. Маршаку и Д. Степанову [3
в данной работе удалось установить параметры решетки обеих фаз, кот
рые оказались равными 2,90 и 3,57 Å.

В сплаве с 52% никеля фаза, отвечающая объемноцентрированной р
шетке, исчезает, и остается одна фаза — гранецентрированный куб с па
раметром 3,58 Å, т. е. значительно бо́льшим того, который соответствуе
чистому никелю. По мере дальнейшего увеличения количества никел
в сплаве тип решетки сохраняется, а параметр ее уменьшается.

Предположение Д. Степанова и Ф. Маршака о том, что сплав с 30-
50% никеля образует химическое соединение Fe_2Ni, данными рентгено
структурного анализа не подтвердилось. Изучение микроструктуры галь
ванических сплавов также показало, что все они представляют собо
раствор одного компонента в другом: на микрошлифах выявились тольк
границы зерен и не было обнаружено какого-либо принципиального ра
личия в поведении этих зерен при травлении.

Наличие границы устойчивости в свойствах сплавов, содержащих [при]мерно 30—50% никеля, обнаруженное Ф. Маршаком и Д. Степановым [3] можно объяснить присутствием в этих сплавах двух фаз с разной [кри]сталлической структурой.

Выводы

1. Выполнено рентгеноструктурное исследование гальванических же[лез]о-никелевых сплавов шести составов.

2. Установлено, что сплавы, содержащие 9 и 18% никеля, кристалли[зу]ются в кубической объемноцентрированной решетке; сплавы, содер[жа]щие 52, 64 и 88% никеля,— в гранецентрированной кубической ре[шет]ке; сплав с 31% никеля представляет собой смесь двух фаз — объемно[цен]трированной и гранецентрированной кубических решеток.

3. Параметр решетки сплава меняется в зависимости от состава.

4. В двухфазном сплаве определены параметры решеток обеих фаз.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
29.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

Reizo Ywasé u. Nobuyuki Nasy, Bull. Chem. Soc., Japan, 7, 305, 1932.
Ф. Маршак и Д. Степанов, Z. Elektrochem., 41 599, 1935.
Ф. Маршак и Д. Степанов, Z. Elektrochem., 41, 597, 1935.
Ф. Маршак, Д. Степанов и Л. Левин, Z. Elektrochem., 41, 595, 1935.
S. Glasstone, Trans, Faraday. Soc., 23, 213, 1927; 24, 370, 1938.
П. Фишер и М. Нигманходжаева, Докл. АН УзССР, № 5, 22, 1952.

A ROENTGEN RAY ANALYSIS OF GALVANIC IRON-NICKEL ALLOYS

***N. S. Fedorova** (Moscow)*

Summary

A Roentgen ray analysis has been made of galvanic iron-nickel alloys of six dif[fer]ent compositions.

Alloys containing 9 and 18% nickel have been found to crystallize in a cubic body [ce]ntered lattice; alloys containing 52, 64 and 88% nickel—in a face centered lattice; [th]e alloy with 31% nickel is a mixture of two phases, body centered and face centered [cu]bes.

The parameters of the alloy network change, depending upon the composition.

In a two phase system the lattice parameters of both phases have been determined.

ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДУ ОТ ИХ ПОЛОЖЕНИЯ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕ

Н. Н. Кавтарадзе

Большинство свойств химических элементов является периодическ функцией их атомного веса, а, точнее,— заряда ядра. Это особенно четь проявляется у свойств, определяющих химический характер элементо валентность по отношению к водороду и кислороду, атомные радиус и т. д. Периодическая повторяемость этих свойств связана со структур электронных оболочек, последовательное развитие которых протека с периодическим образованием сходных электронных структур.

Результаты наших исследований [1—5] показывают, что такого ро периодичность наблюдается и у адсорбционных свойств металлов по о ношению к водороду. На основании полученных данных и литературны сведений [6] металлы можно разделить на две группы, резко отличаю щиеся по характеру взаимодействия с водородом: а) металлы 1—10 ряд и б) металлы 11—14 рядов развернутой формы Периодической систем элементов Д. И. Менделеева. Металлы первой группы (1—10 ряды) проч адсорбируют водород даже при —195° С. С повышением температуры о мечается обратимая адсорбция водорода. Она увеличивается с ростом тем пературы и представляет собой, по нашему мнению, слабую молекулярну хемосорбцию [1—5]. Металлы второй группы (11—14 рядов) при ни ких и умеренных температурах не адсорбируют водород прочно. Адсор ция мала и обратима. При температурах выше 300° она, по-видимому, при водит к диссоциации H_2 на атомы, так как иначе нельзя объяснить ег растворение. Однако экспериментальные данные не подверждают пред положения о том, что при этом происходит прочная хемосорбция атомар ного водорода.

Обсудим вопрос о периодической повторяемости адсорбционных свойст металлов 1—10 рядов подробнее, привлекая также сведения о растворе нии в них водорода. Металлы 1—5 рядов (аналоги Li, Ca, Sc, Ti, V) по глощают водород при низких и умеренных температурах [7—10]. Щелоч ные и щелочноземельные элементы при повышенных температурах обра зуют солеобразные гидриды, а металлы 3—5 рядов — металлообразны гидриды (по П. П. Кирпяковичу и Е. Е. Черкашину [11] — интерме таллические соединения). Прочность химической связи водорода с этим металлами характеризуется теплотами образования соответствующи гидридов. Есть основания полагать, что они определяют и теплоты ад сорбции водорода на этих металлах. Из сравнения теплот образования гидридов, приведенных в таблице, следует, что внутри каждого ряда ана логов они уменьшаются по мере увеличения атомного веса и радиуса атомов металлов. Так, теплоты образования гидридов щелочных и щелочно земельных элементов падают от Li к Rb, от Ca к Ba. Напротив, внутри периодов они растут от K к Ca, от Rb к Zr, от Cs к Ba, La. Учитывая спо собность металлов 4—5 рядов прочно удерживать поглощенный водород даже при 700° С [8—10], можно думать, что прочность связи Me — H достигает максимума у титана, ванадия и их аналогов.

Металлы 6—10 рядов прочно поглощают водород при низких и повышенных температурах, однако в отличие от элементов предыдущих рядов растворяют водород в тысячи раз меньше. Кроме того, растворимость с повышением температуры не уменьшается, а увеличивается. Сопоставляя этот факт с уменьшением прочной адсорбции водорода при повышении температуры на Cr, Fe, Ni и т. п. металлах [1—6], можно утверждать, что у металлов 5—10 рядов объемные и поверхностные свойства по отношению к поглощению водорода противоположны: поверхностное поглощение является экзотермическим процессом, а объемное — эндотермическим.

Водород, необратимо адсорбированный металлами 6—10 рядов, связан с их поверхностными атомами весьма прочно, и для полного разложения поверхностного гидрида необходима температура, сравнимая с той, при которой наступает диссоциация солеобразных гидридов. О высокой прочности связи говорят и величины теплот адсорбции H_2 при половинном заполнении поверхности металлов (таблица). Для металлов 6—10 рядо

Теплоты образования гидридов металлов 1—5 рядов и теплоты атомарной хемосорбции водорода при половинном заполнении поверхности на металлах 6—10 рядов, развернутой таблицы Периодической системы Д. И. Менделеева

Период	Ряды									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	↑ H $Q_{обр}$									
II	Li 22					↑ $Q_{адс}$	при	$\theta_n = \frac{1}{2}$		
III	Na 13,9		$Q_{обр}$ →			←	$Q_{адс}$	при	$\theta_n = \frac{1}{2}$	
IV	K 14,1	Ca 2,33	Sc	Ti 31,1	V	Cr 39,8	Mn (36)	Fe 33,6	Co (30)	Ni 27,0
V	Rb 13,0	Sr 21,1	Y	Zr 38,9	Nb	Mo (36—37)	Tc (32)	Ru (30—28)	Rh 23	Pd (25—26)
VI	Cs 13,5	Ba 20,5	La 40,9	Hf	Ta	W 33—34	Re (30—31)	Os (28—29)	Ir (26—27)	Pt 25,5
VII		Ra	Ac	Th	Pa	U				

Примечание. В скобках поставлены предполагаемые величины адсорбции водорода при $\theta_H = {}^1/_2$.

теплоты адсорбции H_2 (при $\theta_H = {}^1/_2$) уменьшаются внутри каждого периода от легких к тяжелым элементам от 39,8 *ккал/моль* на хроме, до 27 *ккал/моль* на никеле, от 33—34 *ккал/моль* на вольфраме, до 25,5 *ккал/моль* на платине. Учитывая этот факт и увеличение прочности связи Me — H при переходе от элементов 1 ряда к металлам 4—5 рядов, очевидно, можно заключить, что внутри каждого периода прочность связи водорода с поверхностными атомами металлов проходит через максимум, соответствующий элементам 5 или 4 ряда. Внутри каждого ряда аналогов элемен-

тов 6—10 рядов значения теплот адсорбции при $\theta_H = 1/2$ также уменьшаются от легких к тяжелым металлам: от 39,8 *ккал/моль* на хроме до 34—33 на вольфраме, от 27 *ккал/моль* на никеле до 25,5 на платине. Подобное падение теплот адсорбции аналогично уменьшению теплот образования гидридов щелочных и щелочноземельных элементов.

Если считать, что найденная Биком [12] теплота адсорбции H_2 на родии — 23 *ккал/моль* правильна, то следует в этом случае констатировать отклонение от закономерного изменения теплот адсорбции как внутри периода, так и внутри одного и того же ряда. Характерно, что соседний с родием элемент—палладий—резко отличается от других элементов 6—10 рядов по растворению в нем водорода.

Закономерное изменение теплот адсорбции водорода на металлах 6—10 рядов позволяет оценить возможные величины теплот адсорбции водорода (при половинном заполнении) на тех из них, для которых в литературе не имеется сведений: на марганце — 36 *ккал/моль*, на кобальте — 30 *ккал*, на рении — 30—51 *ккал/моль*, на осмии — 28—29 *ккал/моль* и иридии — 26—27 *ккал*. Используя предполагаемые значения теплот адсорбции при $\theta_H = 1/2$, нетрудно по формуле (4), приведенной в нашей статье [6], рассчитать соответствующие им значения α.

И, наконец, можно отметить, что при переходе от элементов 6—10 рядов к металлам 11—13 (14) рядов имеет место резкое изменение уже и поверхностных свойств.

Периодическая повторяемость адсорбционных свойств металлов наблюдается, по нашим данным [1—3], и для этилена. Литературные сведения [13—14] позволяют предполагать, что это имеет место и в отношении адсорбции окиси углерода и азота. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева может служить основой систематики адсорбционных свойств металлов по отношению к водороду, а также, очевидно, и других газов (олефинов, окиси углерода, азота и т. п.).

Выводы

1. Найдено, что адсорбционные свойства металлов по отношению к водороду находятся в периодической зависимости от их положения в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

2. Отмечена связь максимума прочности связи Ме — Н (при переходе от элементов 1 ряда к элементам 10 ряда) с резким изменением объемных свойств металлов при переходе от элементов 1—5 рядов к элементам 6—10 рядов.

3. На основе периодической зависимости адсорбционных свойств металлов по отношению к водороду рассчитаны возможные теплоты атомарной хемосорбции водорода на марганце, кобальте, рении, осимии и иридии (при $\theta_H = 1/2$).

4. На основании литературных и наших данных сделан вывод о существовании периодической зависимости адсорбционных свойств металлов также и по отношению к этилену, олефином, окиси углерода и азота от положения металла в Периодической системе.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
26.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Кавтарадзе, Гетерогенный катализ в химической промышленности Материалы Всесоюзного совещания 1953 г. ГНТИХЛ, М., 1955, стр. 150.
2. Н. Н. Кавтарадзе, Электронные явления в катализе и адсорбции, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 235.
3. Н. Н. Кавтарадзе, Конференция по каталитическому гидрированию и окислению; тезисы докладов, Алма-Ата, 1954, стр. 24.
4. Н. Н. Кавтарадзе, Докл. АН СССР, 114, 822, 1957.
5. Н. Н. Кавтарадзе, Ж. физ. химии, 32, 909, 1958.

. Н. Кавтарадзе, Ж. физ. химии, 32, 1055, 1958.
. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, М., 1954.
. Т. Хардт, Введение в химию гидридов. ИИЛ, М., 1955.
Дешман, Научные основы вакуумной техники, ИИЛ, М., 1950.
Л. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Металлургиз-
ат, М., 1940.
. И. Крипякович, Е. Е. Черкашин, Изв. Сектора физ-хим. анализа,
4, 59, 1954.
. Beeck, Disc. Faraday Soc., № 8, 118, 1950, Advances in Catalysis, 2, 151,
950.
. K. Rideal, B. M. W. Trapnell, J. Chem. Phys., 47, 126, 1950.
. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., A218, 566, 1953.

THE HYDROGEN ADSORPTION PROPERTIES OF METALS IN RELATION TO THEIR POSITION IN THE MENDELEEV PERIODIC SYSTEM

N. N. Kavtaradze *(Moscow)*

Summary

On the basis of previously published experimental data and of the reports of other …tigators it has been found that the chemisorption properties of metals with respect …drogen are a periodic function of their position in the Mendeleev system.

Making use of this relationship the possible heats of atomic adsorption of hydrogen …$_5$ = $^1/_2$) on manganese, cobalt, rhenium, osmium and iridium have been …lated. It has been suggested that a periodic function of the adsorption properties of …ls exists with respect to ethylene and other olefines, carbon monoxide and nitrogen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 J

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ЦИКЛОГЕКСАНОНА И ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

И. В. Березин, Н. Ф. Казанская и Г. Б. Мелузова

Реакция жидкофазного окисления циклогексана кислородом возд под давлением представляет значительный как научный, так и прак ческий интерес. При исследовании кинетических и химических зако мерностей нужен удобный и быстрый метод анализа продуктов этой акции. Проведение анализа химическим путем занимает довольно мн времени и требует значительного количества реактивов, так как при дится иметь дело с большим числом проб. Поэтому нами был разрабо и применен для ряда кинетических исследований анализ при помощи фракрасного спектрометра. Основными продуктами [1] реакции, сод жащимися в окисленном циклогексане, являются гидроперекись цик гексила, циклогексанон, циклогексанол и эфиры адипиновой кисло Главное внимание было обращено на определение концентраций цик гексанона и циклогексанола, представляющих наибольший интерес изучении кинетики этой реакции.

Техника анализа

Анализ продуктов окисления циклогексана осуществлялся на инфракрасном с трометре ИКС-11, приспособленном для автоматической записи спектра при пом самописца ЭПП-09.

На рис. 1 показана схема усиления [2] сигнала от термоэлемента и подача е самописец ЭПП-09.

Сигнал, усиленный фотоэлектрооптически усилителем ФЭОУ-15, подается на кальный гальванометр, зайчик от которого распределяется при помощи оптичес системы конденсоров и решеток между двумя фотоэлементами СЦВ-3, включенн в схему катодного повторителя с лампой 6Н8С. К выходу катодного повторителя ключен самописец ЭПП-09.

Механизм автоматического раскрытия щелей схематично изображен на рис. На корпусе прибора укреплена втулка *1* с прорезью, в которую вставлен клин Подвижный штырь с шариковым подшипником упирается в клин *2* и сообщает ще заданное раскрытие при помощи механизма, расположенного в корпусе прибо С барабаном длин волн *3* жестко связан кулачок *4* так, что в зависимости от угла поворота меняется величина раскрытия щели. Кулачок *4* рассчитан по эмпириче найденным значениям изменения ширины щели, компенсирующим неравномерное пределение энергии излучения штифта.

Запись спектра при постоянном раскрытии щели можно осуществить, перемес штангу *5* и пружину *6* в положение *II* (рис. 2). Отметка реперных линий осуществл ся замыканием контакта *9*. При этом на вход самописца подается через сопротивле в 200 $k\Omega$ кратковременный сигнал от батареи 4 V (рис. 1).

В качестве источника излучения применялся штифт Нернста, изготовленный н по несколько измененному рецепту [3]. При хорошем разрешении* прибора дан схема записи имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с фотозапи (быстрота работы, возможность непосредственного наблюдения спектра и т. д.).

Анализу по полосе поглощения 1718 $см^{-1}$ C=O группы кетонов мешают налаг щиеся полосы поглощения атмосферной воды. Осушка воздуха в приборе осуществ лась пропусканием струи воздуха через трубки с силикагелем и ангидроном.

Негерметичность прибора является главной причиной, затрудняющей осуш поэтому скорость воздушной струи не должна быть слишком малой. При этом удае

* Прибор хорошо разрешает полосы поглощения [4]. CO_2 $\nu = 2336$ $с$ $\nu = 2367$ $см^{-1}$, атмосферной воды; $\nu = 1624$ $см^{-1}$, $\nu = 1618$ $см^{-1}$.

лучить уменьшение концентрации влаги в приборе до 10—15% от первоначальной, торая уже не затрудняет проведение количественного анализа.

Для снятия спектров нами применялись кюветы специально разработанной конрукции [5], удобные для работы с легко испаряющимися жидкостями. Толщина их мерялась прибором [5], основанном на принципе двоения изображения.

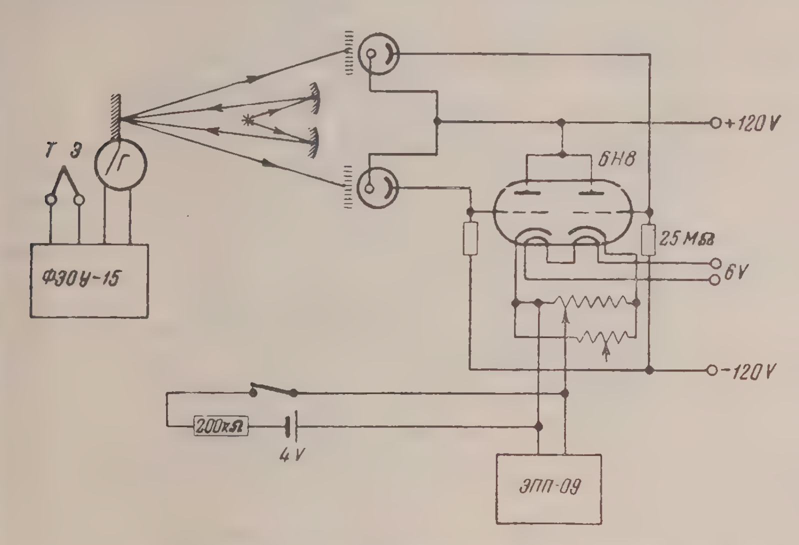


Рис. 1. Схема усиления сигнала от термоэлемента к самописцу ЭПП-09

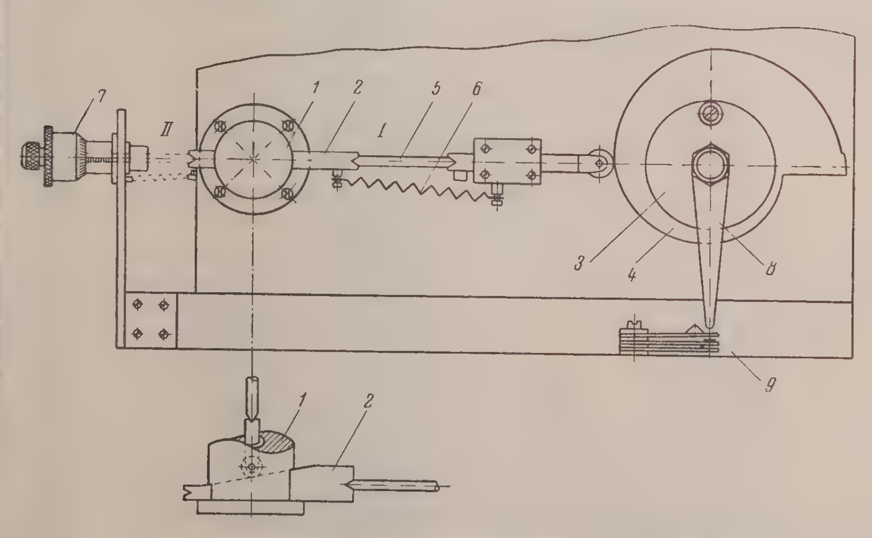


Рис. 2. Схема механизма автоматического раскрытия щели

Спектры исследуемых веществ, выбор полос для анализа и их характеристика

Как уже упоминалось выше, главное внимание при разработке методики анализа было обращено на определение концентрации циклогексанола и циклогесанона в окисленном циклогексане. Конечный продукт окисления — адипиновая кислота — плохо растворим в циклогексане,

выпадает в осадок и потому не проявляется в спектре окисленного циклогексана.

Сопоставлением спектров циклогексана, циклогексанона и циклогексанола были выявлены неналагающиеся полосы и прослежено их проявление в спектрах окисленного циклогексана (рис. 3, *a*, *b*, *c* и рис. 4).

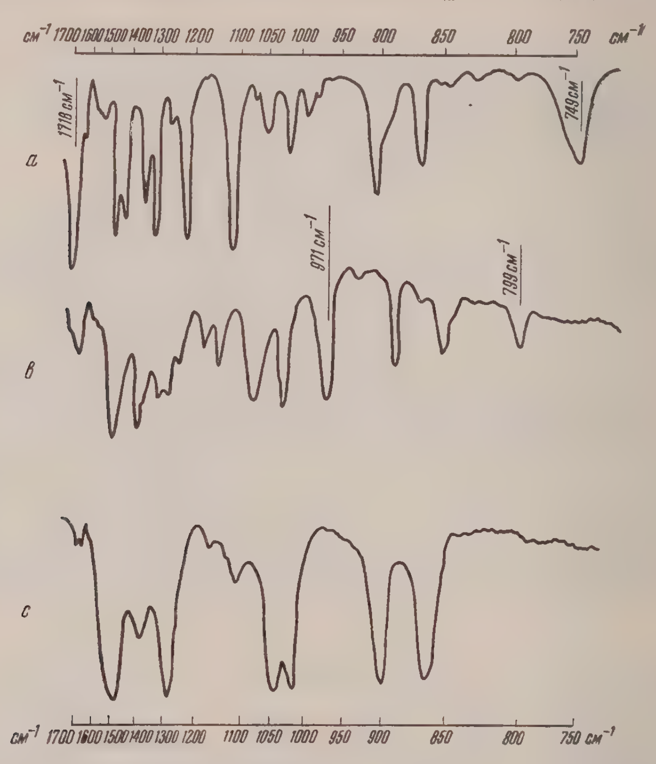


Рис. 3. Спектры поглощения: *a* — циклогексанон толщина слоя 0,01 *мм*; *b* — циклогексанол толщина слоя 0,01 *мм*; *c* — циклогексан толщина 0,3 *мм*

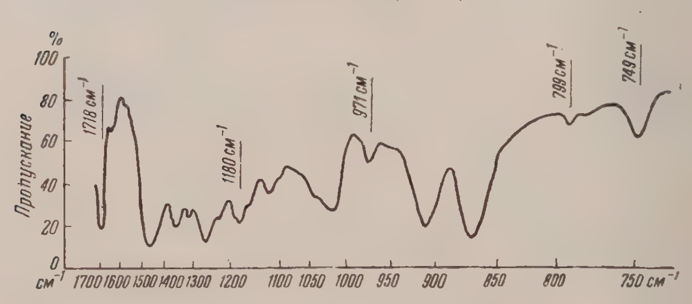


Рис. 4. Спектр поглощения окисленного циклогексана толщина 0,3 *мм*

Для записи этих спектров использованы хорошо очищенные препараты, константы которых совпадают с литературными данными. Циклогексан т. кип. 80,6° С, n_D^{20} 1,4262; циклогексанон т. кип. 48° С при 16 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4505; циклогексанол т. кип. 161° С, n_D^{20} 1,4652.

Частоты выделенных полос следующие: циклогексанон 1718 $см^{-1}$, 749 $см^{-1}$; циклогексанол 971 $см^{-1}$, 799 $см^{-1}$.

Используя полосы различной интенсивности, удалось построить анализ таким образом, что определение кетона и спирта осуществлялось с одной кюветой, что особенно важно, так как объем пробы не превышал 0,5 *мл*.

В целях ускорения анализа и сведения к минимуму возможных ошибок из-за нестабильности схемы усиления во времени, интенсивность пучка лучей, прошедших через чистый растворитель (циклогексан), определялась из соотношения $I_0/I_ф = \alpha$, где $I_ф$ — интенсивность пучка при записи спектра атмосферы без кюветы.

Запись спектра растворителя производилась один раз, и затем перед каждой записью анализируемой пробы записывался спектр фона без перекрывания пучка лучей кюветой, из которого по соотношению $I_0/I_ф = \alpha$ определяли величину I_0.

Было проверено соблюдение закона Ламберта — Бэра для оптических плотностей до 0,6 и из соотношения $D = kcl$ (где D — оптическая плотность; c — концентрация в *моль/л*, l — толщина кюветы в сантиметрах; k — коэффициент погашения *моль*$^{-1}$ *л см*$^{-1}$) найдены коэффициенты погашения k полос поглощения, выбранных для анализа.

Нами определялись так называемые кажущиеся коэффициенты погашения [6], которые отличаются от истинных, характеризующих вещество, на величину приборной поправки.

Для полос поглощения, использованных в анализе, было исследовано влияние ширины щели на коэффициент k.

В табл. 1 даны значения коэффициентов погашения k, ширины щели монохроматора s.

Таблица 1

Циклогексанон				Циклогексанол			
1718 *см*$^{-1}$		749 *см*$^{-1}$		971 *см*$^{-1}$		799 *см*$^{-1}$	
k, *моль*$^{-1}$*л см*$^{-1}$	s, *см*$^{-1}$	k, *моль*$^{-1}$*л см*$^{-1}$	s, *см*$^{-1}$	k, *моль*$^{-1}$*л см*$^{-1}$	s, *см*$^{-1}$	k, *моль*$^{-1}$*л см*$^{-1}$	s, *см*$^{-1}$
296	12	20	7	55	4,4	9,5	4,7
330	11			47,5	8,8		
380	9	19	4				

Из рассмотрения табл. 1 можно заметить, что для узкой и интенсивной полосы поглощения C = O группы 1718 *см*$^{-1}$ коэффициенты k для различных значений ширины щели монохроматора значительно отличаются. Для полос в области более низких частот изменение коэффициентов с изменением ширины щели весьма незначительно.

Это значит, что при анализе важно сохранять постоянство ширины щели, незначительные изменения которой внесут большую ошибку в оценку концентрации. При работе на другом приборе следует проверить градуировкой величины коэффициентов погашения.

Определение концентраций веществ проводилось по уравнению Ламберта — Бэра с использованием приведенных выше коэффициентов погашения. С кюветой толщиной 0,3 *мм* нами определялись концентрации спирта по полосе 971 *см*$^{-1}$ в пределах 0,02—0,4 *моль/л*. При больших концентрациях спирта наблюдается отклонение от закона Ламберта — Бэра, поэтому следует производить разбавление пробы до концентрации не выше 0,4 *моль/л*. Малые концентрации кетона (0,02—0,06 *моль/л*) при небольших глубинах окисления определялись по карбонильной полосе 1718 *см*$^{-1}$, большие концентрации по полосе поглощения 749 *см*$^{-1}$.

На рис. 5 приведена запись участка спектра полос поглощения циклогексанона, $\nu = 1718$ *см*$^{-1}$ (рис. 5, *а*) $\nu = 749$ *см*$^{-1}$ (рис. 5, *с*) и цикло-

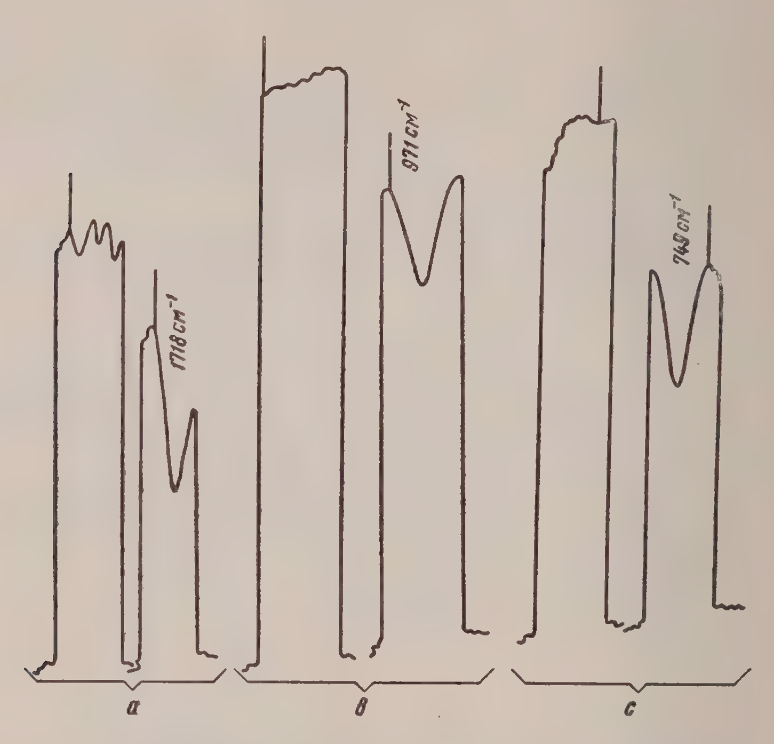


Рис. 5. Спектрограммы полос поглощения-циклогексанона и циклогексанола проб окисленного цилогексана: *а* — концентрация циклогексанона: $c = 0{,}053$ *моль/л*; *в* — концентрация циклогексанола $c = 0{,}026$ *моль/л*; *с* — концентрация циклогексанона $c = 0{,}034$ *моль/л*; кювета 0,3 *мм*

Таблица 2

Наименование проб		Концентрация, *моль/л*			
		Анализ по ИКС		Анализ с гидроксиламином [7]	Содержание перекисей
		1718 *см*⁻¹	749 *см*⁻¹		
Раствор циклогексанона в циклогексане	0,103	0,102	0,099	—	—
Концентрация по навеске	0,598	—	0,600	—	—
Окисленный	№ 1	0,232	0,240	—	0,05
	№ 2	0,007	—	0,008	0,019
	№ 3	0,018	—	0,025	0,024
Циклогексан	№ 4	0,041	—	0,051	0,028
	№ 5	—	0,11	0,10	0,039
	№ 6	—	0,18	0,17	0,053
	№ 7	—	0,29	0,27	0,069

ксанола, $\nu = 971$ $см^{-1}$ (рис. 5, b) и, рядом с каждым из них, тот же уча-к спектра растворителя циклогексана. Воспроизводимость такой за-и при нормальной работе прибора колеблется в пределах 1 *мм*. При порядка 100 *мм* для оптической плотности 0,3 погрешность ее опре-ения $\sim\pm 0{,}01-0{,}005$ или соответствующая ей относительная погреш-ть в определении концентрации $\sim \pm 2\%$.

В табл. 2 приведены значения концентраций циклогексанона, опре-енные по инфракрасным спектрам и сопоставленные с результатами нализов тех же проб другим методом. Для окисленного циклогексана иводятся концентрации перекисей, определенные йодометрически.

Довольно близкое совпадение значений концентраций циклогекса-на по инфракрасным спектрам со значениями, найденными по гидро-иламиновому методу, при наличии перекиси дает основание считать, что исутствие перекисей не мешает анализу их по спектрам поглощения. оме того, методика анализа содержит в себе как бы внутреннюю про-рку — определение концентрации по двум полосам поглощения, в раз-ных областях спектра. Совпадение значений концентраций по полосам глощения C=O группы 1718 $см^{-1}$ и по полосе поглощения циклогекса-на 749 $см^{-1}$ дает основание считать, что в анализируемой пробе присут-вует один кетон—циклогексанон—и что присутствие других продуктов исления не мешает определению его концентрации. Нами многократно, добным образом, производился контроль результатов анализа; замечено, о присутствие перекиси не мешает анализу и на циклогексанол.

В случае наличия в окисленной смеси большого количества эфиров кислот наблюдается значительное завышение в результатах анализа циклогексанон (до 20—25%). Для этого случая можно рекомендовать едующий способ удаления мешающих продуктов. К пробе добавляется %-ный раствор NaOH, насыщенный поташом при комнатной темпера-ре, встряхивается и оставляется на несколько часов. За это время иры успевают полностью гидролизоваться и в дальнейшем не мешают ределению кетонов. Верхний слой отделяют и анализируют, как ука-но выше, на содержание кетона при соответствующем разбавлении. нные анализов окисленного циклогексана, содержащего значительное личество кислот и эфиров, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Проба	Концентрация, *моль/л*		
	Анализ, по ИКС		Анализ с 2,4-динитрофенилгидразином [8]
	1718 $см^{-1}$	749 $см^{-1}$	
До удаления кислот и эфиров	—	0,945	0,650
После удаления кислот и эфиров	0,655	0,670	0,653

Полосы поглощения эфира. Полосы поглощения эфи-ов в окисленном циклогексане проявляются в области 1170—1180 $см^{-1}$— формационные колебания C — O связи эфира и при частоте 1737 $см^{-1}$ лоса карбонильной связи эфира. Но карбонильная полоса эфира час-чно налагается на полосу кетона 1718 $см^{-1}$ и разрешение ее наблю-ется только при оптической плотности, меньшей 0,3.

Чтобы оценить содержание эфира, нами были приближенно опре-лены коэффициенты погашения карбонильной полосы, и полос в об-сти 1170—1180 $см^{-1}$ моно- и дициклогексиловых эфиров адипиновой слоты. Значения их приведены в табл. 4.

Таблица

Дициклогексиловый эфир адипиновой кислоты				Моногоциклогексиловый эфир адипиновой кис			
ν = 1737 см⁻¹		ν = 1176 см⁻¹		ν = 1737 см⁻¹		ν = 1180 см⁻¹	
k, моль⁻¹л см⁻¹	s, см⁻¹	k, моль⁻¹л см⁻¹	s, см⁻¹	k, моль⁻¹л см⁻¹	s, см⁻¹	k, моль⁻¹л см⁻¹	s, см
1080	12	330	7	660	12	210	7
900	13						
768	18						

Карбонильная полоса эфиров частично налагается на полосу цик гексанона 1718 *см*$^{-1}$. Однако появление эфира в смеси происходит на глубинах окисления, когда циклогексанона накапливается уже зна тельное количество и анализ осуществляется по полосе 749 *см*$^{-1}$.

Анализ на кетоны и эфиры в окисленной смеси по полосам погло ния эфира 1737 *см*$^{-1}$, а циклогексанона 1718 *см*$^{-1}$ при их совместном п сутствии возможен, но для проведения его необходимо прибегать к раз дению до оптических плотностей, меньших 0,3, при которых эти поло разрешаются.

Полосы поглощения С — О связи эфиров в области 1200 *см*$^{-1}$ для а лиза мало благоприятны, так как там происходит дополнительное уве чение оптической плотности за счет слабых полос и крыльев полос дру продуктов окисления.

Выводы

1. Разработан метод определения концентрации циклогексанона циклогексанола в смеси продуктов окисления циклогексана по спектр поглощения в инфракрасной области.

2. При использовании кювет специальной конструкции [5] и прибо ИКС-11, снабженного механизмом автоматического раскрытия ще и при записи спектра самописцем ЭПП-09, предложенный метод треб минимальных затрат времени (10 мин), небольших объемов проб (0,5 при относительной точности ∓ 3%.

3. Показана возможность определения нескольких компонентов с ной кюветой по полосам различной интенсивности.

Определены коэффициенты погашения некоторых полос поглощен циклогексанона и циклогексанола в растворе циклогексана и прос жено влияние ширины щели монохроматора на их величины.

Московский госуниверситет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
14. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Березин и Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, **97**, 273, 1954.
2. В. А. Иогансен, Учет некоторой функции монохроматора, МГУ, Диссер ция, 1954.
3. Г. Б. Мелузова, Заводск. лаборатория (в печати № 7, 1958 г.)
4. A. R. Downie, M. C. Magoon, J. Opt. Soc. America, **43**, 941, 1953.
5. И. В. Березин и Г. Б. Мелузова, Ж. аналит. химии, **10**, 262, 1955.
6. D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 72, 1952.
7. W. M. Braynt, D. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 57, 1935.
8. G. R. Lappin, L. C. Clark, Analyt. Chem., **23**, 541, 1951.

[illegible]IE QUANTITATIVE ANALYSIS OF CYCLOHEXANONE AND CYCLOHEXANOL IN THE OXIDATION PRODUCTS OF CYCLOHEXANE BY MEANS OF THE INFRARED ABSORPTION SPECTRA

I. V. Berezin, H. F. Kazanskaya* and *G. B. Meluzova (Moscow)

Summary

A method has been developed for the quantitative analysis of cyclohexanone and [illegible]ohexanol in the mixture of products from the oxidation of cyclohexane, based on the [illegible]ared absorption spectra. Using specially devised cuvettes and the apparatus IKS-11, [illegible]ipped with an automatically controlled variable slit and the means for operating in [illegible]junction with the recorder EPP-09, the proposed method requires a minimum of [illegible]e (10 min.) and little volumes of the specimens (0.5 *ml*), at the same time possessing [illegible]d accuracy (± 3%).

It has been shown that a number of components may be determined with a single [illegible]ette, from bands of differing intensity.

The extinction coefficients of some cyclohexanone and cyclohexanol absorption bands [illegible]yclohexane solution have been determined and the effect of the width of the mono-[illegible]omator slit on these values have been followed over the region 700—1718 cm^{-1}.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СТРОЕНИИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АЛКАНОВ

В. М. Татевский

За последние годы разработаны методы расчета [1—5] различных фи- зико-химических свойств углеводородов и проведены расчеты многи физико-химических свойств углеводородов, как изученных эксперименн тально, так и неизученных. Хорошая сходимость расчетных и экспери ментальных данных для изученных углеводородов и ряд успешных пре сказаний физико-химических свойств, сделанных при помощи указанны методов расчета, делает вполне возможным вычисление ряда физик химических свойств сотен и тысяч высших углеводородов, не изученны экспериментально, с точностью, достаточной для многих практически целей.

Одной из трудностей, возникающих при массовом расчете физик химических свойств высших углеводородов (C_{11} — C_{20}), является бы строе возрастание числа изомеров с ростом числа углеродных атомо Так, например, если для алканов C_8 имеется 18 изомеров, то для алкано C_{12} их уже 355, а для алканов C_{20} 366 319. Прямой расчет физико-хими ческих свойств высших алканов C_{20} по формулам строения всех их изо меров потребовал бы составления 366 319 формул строения и соответствую щих уравнений для расчета, что является очень трудоемкой работой Кроме того, в том приближении, в каком развита нами расчетная схем [1—5], по существу и не требуется расчета физико-химических свойст каждого изомера, так как физико-химические свойства определенны семейств изомеров при расчете получаются идентичными, что прибли женно соответствует имеющимся экспериментальным данным. Поэтом для массового расчета физико-химических свойств углеводородов каждог класса, например алканов, достаточно было бы разбить все алканы с дан ным числом атомов углерода на семейства, в которые объединяются угле водороды с близкими значениями основных физико-химических свойст и провести расчет не для каждого изомера, а сразу для всего семейств изомеров. На преимущества такого пути построения расчета свойст высших углеводородов автору указал А. П. Мещеряков. При таком пут расчета возникают два важных вопроса:

1. Определить, на какие семейства с близкими физико-химически свойствами (по расчету тождественными) распадаются углеводород каждого класса. Например, на какие семейства распадаются алканы с данным числом n атомов С и каковы коэффициенты, $n_{ij}^{(k)}$ одного и расчетных уравнений *:

$$P^{(k)} = \sum n_{ij}^{(k)} P_{ij} \qquad (1$$

нашей схемы для каждого, например k-го семейства. Поскольку $n_{ij}^{(k)}$ есть числа связей $C_i — C_j$, в углеводородах k-го семейства, это

* Здесь $P^{(k)}$— искомая физико-химическая величина для изомерных алкано k-го семейства, P_{ij} — постоянные, определенные из низших алканов (см. [1—5]).

рос сводится к тому, какие распределения связей $C — C_j$ (первичный — вичный, первичный — вторичный и т. д.) осуществляются в данном м семействе алканов.

2. Определить число изомерных углеводородов (например алканов), надлежащих каждому семейству. Этот вопрос важен потому, что если кое-либо семейство углеводородов имеет оптимальные свойства для прак-еских целей, то одним из фактов, определяющих вероятность нахож-ния углеводородов данного семейства в нефти или синтетических продук- и возможность их выделения или обогащения этими углеводородами ответствующих фракций, является возможное число углеводородов нного семейства по отношению к общему числу углеводородов данного асса с заданным числом атомов С. Иными словами, число углеводородов мейства даст относительный вес всего этого семейства среди всех воз-жных изомеров углеводородов данного класса с заданным числом ато-в углерода.

В настоящей работе и делается попытка подойти к решению первого двух поставленных выше вопросов для парафиновых углеводородов лканов). Решение этого вопроса мы разделяем на два этапа:

а) алканы с заданным числом n атомов С сначала разбиваются на такие уппы, чтобы алканы одной группы имели одни и те же числа n_1, n_2, n_4 — первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов С;

б) определяются возможные для каждой группы алканов распреде-ния связей $C_i — C_j$, т. е. числа n_{ij} связей $C_i — C_j$ каждого подтипа.

Определение возможных чисел первичных, вторич-х, третичных и четвертичных атомов С в алкане заданным общим числом n атомов С. Рассмотрим сначала стные случаи. Для этого все возможные изомеры алканов разобьем группы.

Если через C_1, C_2, C_3, C_4 обозначить соответственно первичный, вто-чный, третичный и четвертичный атомы углерода и ввести для алканов, держащих атомы C_i, C_j, и только C_i, C_j, обозначение $A\,(C_i\,C_j)$, содержа-х атомы C_i, C_j, C_k и только C_i, C_j, C_k, обозначение $A\,(C_i,\ C_j,\ C_k)$ т. д., то все алканы распадаются на следующие группы:

а) $A\,(C_0)$ — метан, (только при $n = 1$);
б) $A\,(C_1)$ — этан, (только при $n = 2$);
в) $A\,(C_1,\ C_2)$ — нормальные;
г) $A\,(C_1,\ C_3)$;
д) $A\,(C_1,\ C_4)$;
е) $A\,(C_1,\ C_2,\ C_3)$;
ж) $A\,(C_1,\ C_2,\ C_4)$;
з) $A\,(C_1,\ C_3,\ C_4)$;
и) $A\,(C_1,\ C_2,\ C_3,\ C_4)$. (2)

трудно найти важные соотношения между общим числом n атомов С алкане каждой группы и числами n_1, n_2, n_3, n_4 — первичных, вторичных т. д. атомов С в алкане. Поскольку для первых двух групп, содержащих лько метан и этан, этот вопрос ясен, разберем остальные семь учаев.

При этом мы будем исходить из двух очевидных соотношений:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4; \tag{3}$$

$$n - 1 = \frac{1}{2}\,n_1 + n_2 + \frac{3}{2}\,n_3 + 2n_4. \tag{4}$$

рвое не требует пояснений. Второе есть результат разложения связей — С в алкане по атомам углерода (см. [1]). Исходя из (3) и (4), будем еть:

в) $A\,(C_1,\ C_2)$; $n_1 = 2$; $n_2 = n - 2$; (5)

г) $A\,(C_1,\ C_3)$; $n_1 = n_3 + 2$; $n = 2n_3 + 2$ (6)

или

$$n_1 = \frac{n}{2} + 1;\ n_3 = \frac{n}{2} - 1;$$

д) A $(C_1,\ C_4)$; $n_1 = 2n_4 + 2$; $n = 3n_4 + 2$

или

$$n_1 = \frac{2n+2}{3};\ n_4 = \frac{n-2}{3}; \qquad (7)$$

е) A $(C_1,\ C_2,\ C_3)$; $n_1 = n_3 + 2$; $n = 2n_3 + n_2 + 2$; (8)

ж) A $(C_1,\ C_2,\ C_4)$; $n_1 = 2n_4 + 2$; $n = 3n_4 + n_2 + 2$; (9)

з) A $(C_1,\ C_3,\ C_4)$; $n_1 = n_3 + 2n_4 + 2$; $n = 2n_3 + 3n_4 + 2$; (10)

и) A $(C_1,\ C_2,\ C_3,\ C_4)$; $n_1 = n_3 + 2n_4 + 2$; $n = n_2 + 2n_3 + 3n_4 + 2$*. (11)

Как видно из (5)—(11), для групп (в — д) числа атомов С каждого вид непосредственно и однозначно выражаются через общее число атомо С. Поэтому для этих групп уравнения (5)—(7) в явном виде решают за дачу определения возможного числа n_i атомов С каждого вида по данном значению n. Для групп (е — и) таких простых и однозначных соотноше ний нет. Решение поставленной задачи сводится к решению в целых не отрицательных числах неопределенных уравнений (8)—(11). Такие ме тоды известны (см., например, [7—8]) и решение уравнений (8)—(11) в не отрицательных целых числах не представляет большого труда.

Что касается групп (в — д), то из (5), (6) и (7) следует, что алкан группы (в) (нормальные) существуют при любом n (что, конечно, триви ально), а алканы группы (г) и (д) не при любом n. Именно, алканы A $(C_1$ $C_3)$ существуют только при n — четном, алканы группы A $(C_1,\ C_4)$ тольк если $(n - 2)/3$ целое число. Что касается алканов групп (е — и), то и (8)—(11) следует, что имеется нижний предел значения n для каждо группы. Для группы (е) $n \geqslant 5$, для группы (ж) $n \geqslant 6$, для группы (з $n \geqslant 7$, для группы (и) $n \geqslant 8$. Поскольку нас интересуют прежде всег высшие алканы $n > 10$, эти ограничения в дальнейшем не будут играт роли. Таким образом задача определения возможных значений n_1, n_2, n_3 n_4 при заданном n решается системой уравнений (5)—(11), причем решени может быть проведено или для каждой группы алканов (в — и) в отдель ности из уравнений (5)—(11), или сразу для всех групп из уравнения (11) являющегося обобщающим всех предшествующих.

Определение возможных значений чисел n_{ij} при заданных значениях чисел n_i, т. е. определе ние всех возможных распределений связей п числам n_{ij} при заданных числах атомов C_1, C_2, C_3, C_4 в алканах.

Рассмотрим этот вопрос также по группам алканов (в — и). Для пер вых трех групп (в — д) поставленная задача может быть решена весьм просто и без использования результатов предшествующего параграфа Это может быть сделано на основании двух общих соотношений, имеющих место для любого алкана (см. [1]):

$$n = \frac{3}{2}n_{12} + \frac{4}{3}n_{13} + \frac{5}{4}n_{14} + n_{22} + \frac{5}{6}n_{23} + \frac{3}{4}n_{24} + \frac{2}{3}n_{33} + \frac{7}{12}n_{34} + \frac{1}{2}n_{44}; \qquad (12)$$

$$n - 1 = n_{12} + n_{13} + n_{14} + n_{22} + n_{23} + n_{24} + n_{33} + n_{34} + n_{44}. \qquad (13)$$

* Уравнения (11) другим путем были давно получены в работе [6].

И этих двух уравнений для групп (в—д) получим

$$\text{в)}\ A\ (C_1,\ C_2);\ n_{12}=2;\ n_{22}=n-3;$$

$$\text{г)}\ A\ (C_1,\ C_3);\ n_{13}=\frac{n+2}{2};\ n_{33}=\frac{n-4}{2};$$

$$\text{д)}\ A\ (C_1,\ C_4);\ n_{14}=\frac{2n+2}{3};\ n_{44}=\frac{n-5}{3}.$$

Таким образом возможные значения n_{ij} в алканах этой группы определяются непосредственно по значению n. Естественно, что для существования алканов A $(C_1,\ C_3)$ n должно быть четным, а для существования алканов группы $A\ (C_1,\ C_4)\ (n-2)/3$ должно быть целым. Для групп (е — и) таких простых соотношений между возможными значениями чисел n_{ij} и значением n нет. Для алканов этих групп мы решим поставленную задачу другим путем.

Легко сообразить, что общее число «валентностей», затрачиваемое атомами C_i на связи $C-C$, равно in_i, что число «валентностей», затрачиваемое атомом C_i на связь $C_i - C_j\ (i \neq j)$, равно единице, а на связь $C_i - C_i$ равно двум. Из этих соображений следует система уравнений*:

$$\begin{aligned} 2n_{11}+n_{12}+n_{13}+n_{14}&=n_1;\\ n_{21}+2n_{22}+n_{23}+n_{24}&=2n_2;\\ n_{31}+n_{32}+2n_{33}+n_{34}&=3n_3;\\ n_{41}+n_{42}+n_{43}+2n_{44}&=4n_4. \end{aligned} \tag{14}$$

В этой системе числа n_{ij} и n_{ji} имеют один и тот же смысл, т. е. $n_{ij}=n_{ji}$. Принятая нумерация делает систему более симметричной. Для всех алканов, кроме этана, $n_{11}=0$, и мы можем всегда полагать в (14) $n_{11}=0$ для всех углеводородов, кроме этана.

Легко показать, что из системы (14) следуют все полученные до сих пор соотношения. Действительно, сложив все уравнения системы (14) и разделив на два, получим

$$n_{12}+n_{13}+n_{14}+n_{22}+n_{23}+n_{24}+n_{33}+n_{34}+n_{44}=\frac{n_1+2n_2+3n_3+4n_4}{2}.$$

Но левая часть этого равенства равна числу всех связей C — C, т. е. равна $n-1$. Отсюда получим уравнение (4). Разделив второе уравнение системы (14) на 2, третье на 3, четвертое на 4 и сложив все четыре уравнения, получим непосредственно уравнение (12).

Таким образом из системы (14) указанным путем получаются основные уравнения, из которых были получены все предшествующие результаты.

При помощи системы (14) решим поставленную задачу для групп алканов (е — и). Для групп (в — з) дело сводится к решению в неотрицательных целых числах систем уравнений, получающихся, если в (14) вычеркнуть четвертые, третьи или вторые строки и столбцы соответственно. Для группы (и) необходимо решить в целых неотрицательных числах систему (14). Методы решения таких систем известны и решение их не представляет большого труда [7—8]. Совокупности возможных решений системы (14) (или ее частных случаев) для групп (е — з) при заданных n_i и будут давать возможные распределения связей C— C по числам n_{ij}.

Следует только учесть, что на ее решение из очевидных соображений для рассматриваемых групп алканов должны быть наложены следующие

* Примечание при корректуре. Уравнения эквивалентные системе (14), в связи с другой задачей были приведены в работе [9].

ограничения:

$$n_{12} < 2n_2; \quad n_{13} < 3n_3; \quad n_{14} < 4n_4,$$

а также не может быть

$$n_{ii} \neq 0, \text{ если все } n_{ij}\,(j \neq i) = 0.$$

Таким образом может быть решена задача определения всех возмож ных распределений связей по числам n_{ij} при определенных числах n

Следует еще только заметить, что, как видно из (14), определенна система значений n_{ij}, удовлетворяющая (14) при каких-либо определен ных значениях n_i, не будет удовлетворять системе (14) при изменени хотя бы одного n_i, т. е. нет одинаковых распределений связей С — С по числам n_{ij} для систем (14), отличающихся значениями n_i. Иным словами, одинаковые распределения связей С — С по числам n_{ij} могу встречаться только среди алканов с одинаковыми значениями n_i.

Выводы

Выведены уравнения, связывающие общее число атомов углерода n в алкане с возможными числами первичных n_1, вторичных n_2, третичных n_3 и четвертичных n_4 атомов углерода, позволяющие определить возможны числа атомов углерода, каждого сорта в алкане с заданным числом ато мов углерода. Рассмотрен вопрос о связи чисел атомов углерода каждого сорта (n_1, n_2, n_3, n_4) с возможными числами связей С — С разных подтипов (первичный — первичный, первичный — вторичный, первич ный — третичный и т. д.), что позволяет определить при заданных n, n_1, n_2, n_3, n_4 возможные числа связей С — С разных подтипов ($C_1 - C_1$, $C_1 - C_2$, $C_1 - C_3$, $C_1 - C_4$, $C_2 - C_2$, $C_2 - C_3$, $C_2 - C_4$, $C_3 - C_3$, $C_3 - C_4$, $C_4 - C_4$).

Полученные результаты позволяют продвинуть вперед решение воп роса о массовом расчете физико-химических свойств высших алканов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах., Изд-во МГУ, 1953.
2. В. М. Татевский, Уч. зап. МГУ, выпуск 174, Неорганическая и физическая химия, 235, 1956.
3. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, **101**, 131, 1956.
4. В. И. Зиборов, Ю. А. Пентин и В. М. Татевский, Ж. физ. химии, № 3, 1958 (в печати).
5. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 109, 131, 1956.
6. M. Delanooy, Bull. Soc. Chem., [3], **11**, 239, 1894.
7. А. К. Сушкевич, Теория чисел, Изд-во Харьковск. ун-та, 1954
8. T. Skolem, Diophantishe gleichungen, Berlin, 1938.
9. J. Jaylor J. M. Pignocco and T. D. Kossini, Journ. Res. Nat. Bur. Standards. **34**, 413, 1945.

REGULARITIES IN THE STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALKANES

V. M. Tatevskiĭ *(Moscow)*

Summary

Equations have been derived correlating in alkanes the total number (n) of carbon atoms with the number of primary (n_1), secondary (n_2), tertiary (n_3) and quaternary (n_4) ones, permitting the possible number of each species in an alkane with a given number of carbon atoms to be determined. Other eguations have been derived connecting the numbers of each group of carbon atoms (n_1, n_2, n_3 and n_4) with the possible number of bonds of the various subgroups (primary-primary, primary-secondary, primary-tertiary, etc.) Permitting the determination of the possible number of the various types of bonds ($C_1 - C_1$, $C_1 - C_2$, $C_1 - C_3$, $C_1 - C_4$, $C_2 - C_2$, $C_2 - C_3$, $C_2 - C_4$, $C_3 - C_3$, $C_3 - C_4$, $C_4 - C_4$) for given values of n, n_1, n_2, n_3, n_4. The results obtained will aid in solving the problem of the mass calculation of physicochemical properties of higher alkanes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛЕН И ТЕТРАХЛОРАЛКАНЫ

Г. Д. Ефремова и Р. Ф. Ковпакова

В последние годы разработан метод синтеза тетрахлоралканов общей ормулы $Cl(C_2H_4)_nCCl_3$ [1—3] из этилена и четыреххлористого углерода. нные по фазовым равновесиям в системах этилен — тетрахлоралканы литературе отсутствуют. Помимо практического интереса, эти данные едставляют и теоретический интерес, так как на примере систем эти- н — тетрахлоралканы можно проследить, как меняется картина фа- зых равновесий в зависимости от длины углеродной цепи тетрахлор- кана.

Экспериментальная часть

Исследование фазовых равновесий в системах, содержавших этилен и тетрахлор каны, производили на установке с визуальным наблюдением. Схема установки и годика проведения опытов описаны в [4].

Для опытов употребляли баллонный этилен, содержавший: 97,5% — C_2H_4; 8% — H_2; 0,6% — CH_4; 0,6% — CO; 0,5% — O_2 (объемных).

Индивидуальные тетрахлоралканы (тетрахлорпропан, тетрахлорпентан, тетрахлор- тан и тетрахлорнонан) получали вакуумной дистилляцией смеси тетрахлоралканов стеклянной роторной колонке [5].

Свойства применявшихся тетрахлоралканов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физикохимические свойства тетрахлоралканов

Тетрахлоралканы	d_4^{20}, г/см³	Вязкость сантипуазы	n_D^{20}
Тетрахлорпропан	1,4325	1,63	1,4806
Тетрахлорпентан	1,3455	4,10	1,4879
Тетрахлоргептан	1,2509	6,26	1,4843
Тетрахлорнонан	1,1913	8,68	1,4827

Данные по фазовым равновесиям в системах этилен — тетрахлор- ропан, этилен — тетрахлорпентан, этилен — тетрахлоргептан и этилен — етрахлорнонан при температурах от 0,2 до 100° С представлены на ис. 1—4.

При 0,2°С кривая растворимости этилена в тетрахлорпропане охва- ывает всю область составов от 100% этилена до 100% тетрахлорпропана. Это значит, что жидкий этилен смешивается с тетрахлорпропаном во всех оотношениях. Состав газовой фазы, находящейся в равновесии с жидким аствором, определить не удалось, так как содержание тетрахлорпропана этилене ничтожно.

Растворимость этилена в тетрахлорпропане резко возрастает с повы- шением давления. Так, например, при 25° и давлении 18,5 *атм* мольная доля этилена в тетрахлорпропане равна 0,174, а при давлении 65,5 *атм* —),981. В газовой фазе растворимость тетрахлорпропана в этилене также растет с увеличением давления. При 25° С и давлении 65,7 *атм* составы

жидкой и газовой фаз становятся одинаковыми, и мы наблюдали крит ческие явления между жидкой и газовой фазами. При повышении те пературы критическое давление растет и при 75° С равно уже 124 *ат.* При 100° С нам не удалось наблюдать критические явления в этой систе. при давлениях до 120 *атм*. Однако ход кривых растворимости этиле

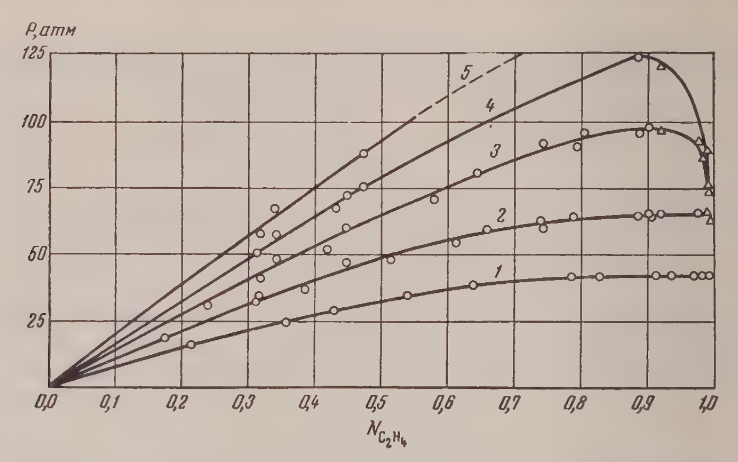


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе этилен — тетрахлорпропан: *1* — 0,2; *2* — 25; *3* — 50; *4* — 75 и *5* — 100° С

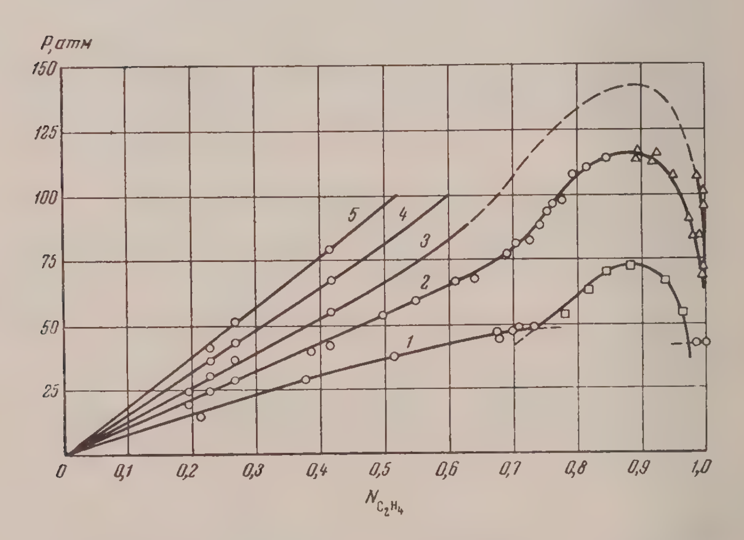


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе этилен — тетрахлорпентан: *1*—0,2; *2* — 25; *3* — 50; *4* — 75 и *5*—100° С

в тетрахлорпропане и тетрахлорпропана в этилене показывает, что и пр 100° С и давлении порядка 150—160 *атм* должны наблюдаться крити ческие явления.

При исследовании фазовых равновесий в системе этилен — тетрахлор пентан при 0,2° С мы заметили, что при составах системы 0,70—0,99 моль ных долей этилена при давлении 41 *атм* гомогенная жидкая фаза расслаи валась на два слоя, и в равновесии находились уже три фазы — дв жидкие и газообразная. Трехфазное равновесие в двухкомпонентной си стеме при постоянной температуре может существовать только при одном

определенном давлении. Мы наблюдали трехфазное равновесие в интервале давлений от 41 до 45 *атм*, так как этилен, с которым мы работали, содержал 2,5% примесей.

При увеличении давления составы жидких фаз сближаются. При давлении 72,5 *атм* и составе системы 0,909 мольных долей этилена мы наблюдали критические явления между двумя жидкими фазами.

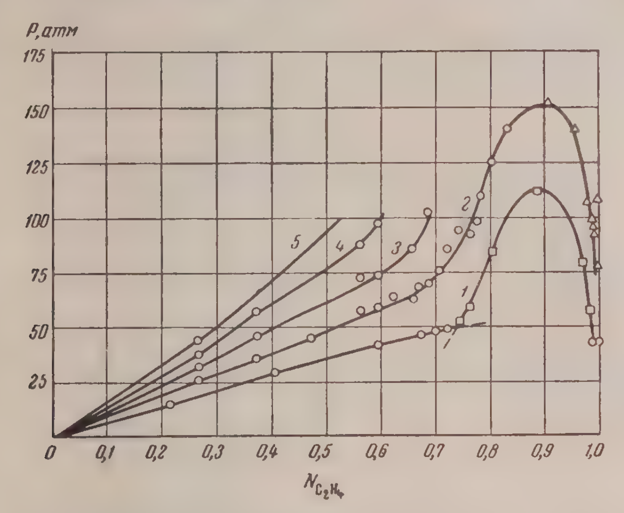


Рис. 3. Фазовые равновесия в системе этилен — тетрахлоргептан: *1* — 0,2; *2* — 25; *3* — 50; *4* — 75 и *5* — 100° С

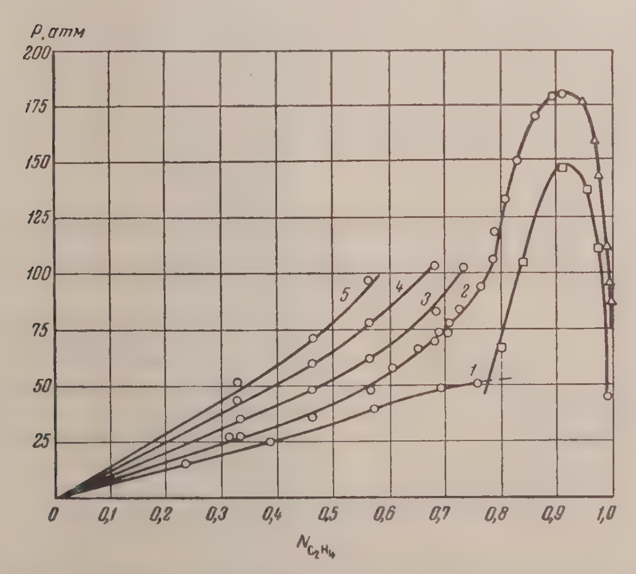


Рис. 4. Фазовые равновесия в системе этилен — тетрахлорнонан: *1* — 0,2; *2* — 25; *3* - 50; *4* — 75 и *5* — 100° С

Растворимость этилена в тетрахлорпентане при 25° С в интервале давлений до 50 *атм* мало отличается от растворимости этилена в тетрахлорпропане. При давлении около 75 *атм* (мольная доля этилена 0,69—0,70) кривая растворимости круто поворачивает в сторону более высоких

давлений. При давлении 116 *атм* мы наблюдали критические явления между жидкой и газообразной фазами. Пик на кривой растворимости этилена в тетрахлорпентане с повышением температуры становится все больше; следовательно, сильно растет критическое давление.

Кривые фазовых равновесий в системах этилен — тетрахлоргептан и этилен — тетрахлорнонан имеют тот же характер, что и в системе этилен — тетрахлорпентан. При 0,2° С мы также наблюдали трехфазное равновесие жидкость — жидкость — газ.

Критические параметры равновесия жидкость — газ и жидкость — жидкость в системах, содержащих этилен и тетрахлоралканы, представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Критические параметры равновесия жидкость—газ

Система	25°		50°		75°	
	$p_{кр}$, *атм*	$N_{C_2H_4}\cdot 10$	$p_{кр}$, *атм*	$N_{C_2H_4}\cdot 10$	$p_{кр}$, *атм*	$N_{C_2H_4}\cdot 10$
Этилен — тетрахлорпропан	65,7	9,81	97,5	9,10	123,9	8,90
Этилен — тетрахлорпентан	115,7	8,92	—	—	—	—
Этилен — тетрахлоргептан	152,5	9,07	—	—	—	—
Этилен — тетрахлорнонан	180,1	9,10	—	—	—	—

Таблица 3

Критические параметры равновесия жидкость — жидкость при 0,2° С

Система	$p_{кр}$, *атм*	$N_{C_2H_4}\cdot 10$
Этилен — тетрахлорпентан	69,4	9,09
Этилен — тетрахлоргептан	112,3	8,85
Этилен — тетрахлорнонан	148	9,11

На рис. 5—8 представлены полученные нами данные для объемов насыщенных растворов этилена в тетрахлоралканах при 0,2° С. Кривые $v - N_{C_2H_4}$, как и следовало ожидать, для систем этилен — тетрахлорпентан, этилен — тетрахлоргептан и этилен — тетрахлорнонан имеют два перелома. Эти переломы соответствуют составам системы, при которых или начинается, или заканчивается образование второй жидкой фазы. Точки *k* обозначают критические точки равновесия жидкость — жидкость. На кривой $v - N_{C_2H_4}$ для системы этилен — тетрахлорпропан переломов нет, так как в этой системе равновесие жидкость — жидкость не существует.

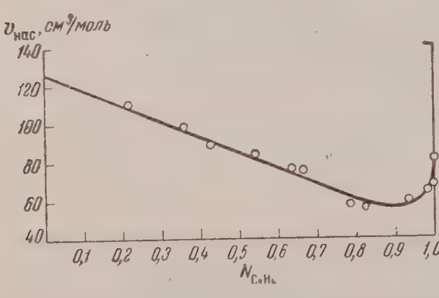


Рис. 5. Мольные объемы растворов этилена в тетрахлорпропане при 0,2° С

Представляло интерес проследить, как трехфазное равновесие жидкость — жидкость — газ переходит в двухфазное равновесие жидкость — газ при повышении температуры. Это исследование мы провели на примере системы этилен — тетрахлоргептан.

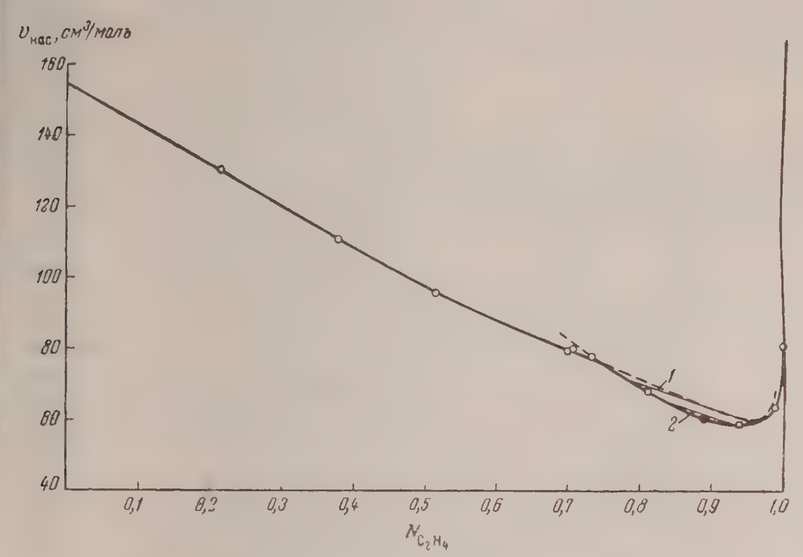


Рис. 6. Мольные объемы растворов этилена в тетрахлорпентане при 0,2° С: *1* — 55 *2* — 70 *атм* (*k* — ●)

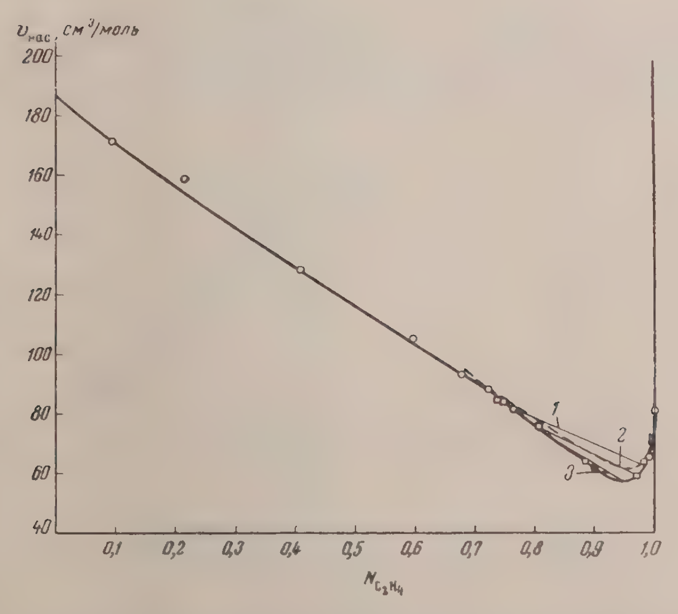


Рис. 7. Мольные объемы растворов этилена в тетрахлоргептане при 0,2° С: *1* — 55; *2* — 75 и *3* — 100 *атм*; (*k* — ●)

Для опытов употребляли очищенный этилен. Так как примесями пр дажного этилена являлись более летучие газы — водород, метан, оки углерода и кислород, то для очистки этилена мы конденсировали е в стеклянной трубке установки при температуре 0,2° С и при постоянн перемешивании выводили часть газов фазы в атмосферу. Эта операция прои водилась до тех пор, пока давление установке переставало меняться и coo ветствовало давлению насыщенного п ра этилена при 0,2° С.

Таблица 4

Критические параметры равновесия жидкость — жидкость в системе этилен (очищенный) — тетрахлоргептан

t, °C	*p*, *атм*
0,2	102
5,0	109
10	114

Фазовые равновесия в системе тетр хлоргептан — этилен (очищенный) м исследовали при 0, 2, 5, 10, и 15° Данные представлены на рис. 9.

Образование второй жидкой фаз мы наблюдали при строго определенно давлении. Это давление, при 0,2° равное 41 *атм*, оставалось постоя ным до тех пор, пока в равновесии находились три фазы — д жидких и газообразная. При повышении давления газообразная фа исчезала, и в равновесии оставались две жидкие фазы. Равновесие жи кость — жидкость заканчивалось в критической точке.

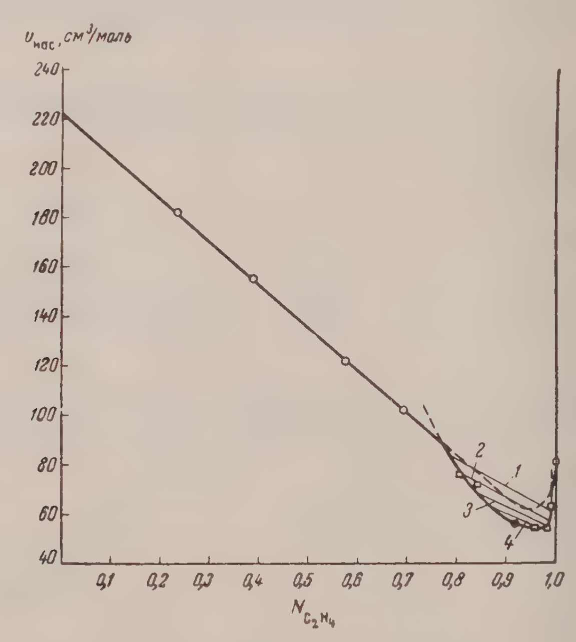


Рис. 8. Мольные объемы растворов этилена в тетрахлорнонане при 0,2° С: *1* — 55; *2* – 75; *3* — 100 и *4* — 125 *атм*; (*k* — ●)

При 5 и 10° С мы также наблюдали равновесие жидкость — жидкость При 5° С трехфазное равновесие существовало уже при давлении 45 *атм* при 10° С при 50,5 *атм*. При 15° С равновесие жидкость — жидкость уж не существует.

Переход трехфазного равновесия жидкость — жидкость — газ в двух фазное равновесие жидкость — газ можно проследить визуально, наблю дая систему в установке при постепенном повышении температуры о

[...] до 15° С. При температуре 12,6° С и составе системы 0,901 мольных до[л]і этилена при давлении 53,6 *атм* наступают критические явления между [га]зовой и верхней жидкой фазами, а затем при повышении давления до [..]3 *атм* критические явления между нижней жидкой и флюидной фазами.

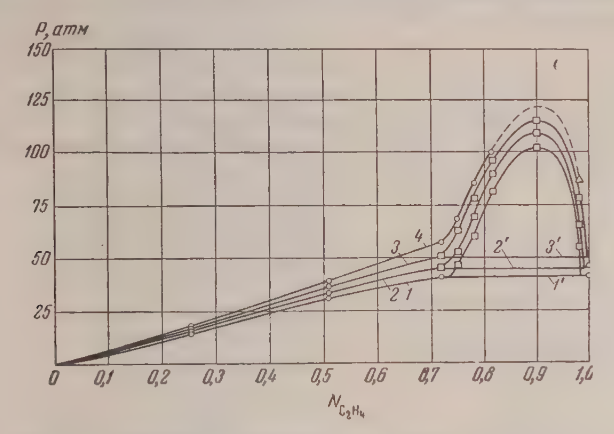


Рис. 9. Фазовые равновесия в системе тетрахлоргептан — этилен (очищенный): *1* — 0,2; *2* — 5,5; *3*—10 и *4* — 15° С; *1'* — 41; *2'* — 45; *3'* — 50 *атм*

Наши наблюдения показывают, что трехфазное равновесие жидкость — [ж]идкость — газ существует и при температурах, выше критической тем[п]ературы этилена (9,9° С)

Обсуждение результатов

В литературе сведения о системах подобного рода очень немногочи[с]ленны. Известно, например, что трехфазное равновесие при температурах [в]ыше критической температуры наиболее летучего компонента наблю-

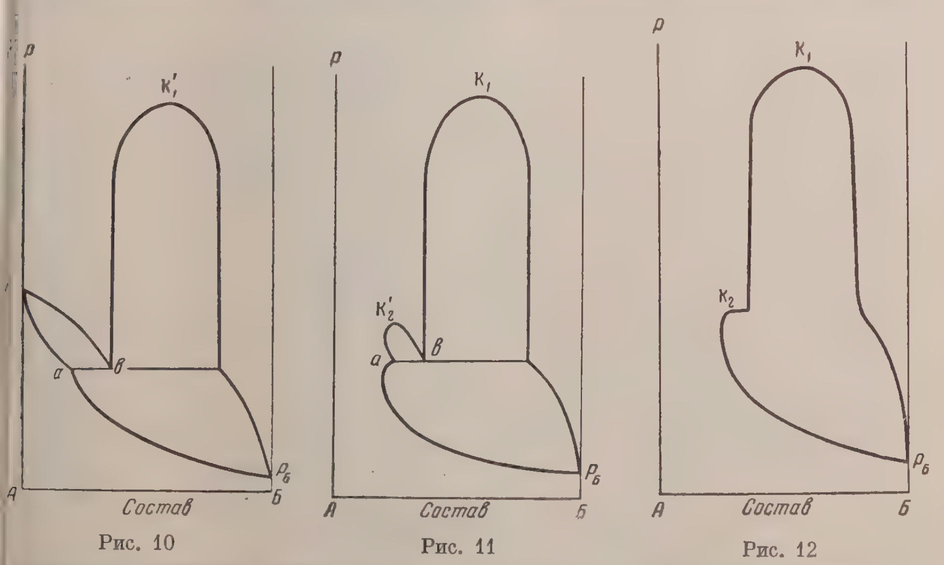


Рис. 10 Рис. 11 Рис. 12

Рис. 10. Трехфазное равновесие жидкость — жидкость — газ в двойной системе

Рис. 11. Трехфазное равновесие жидкость — жидкость — газ в двойной системе при температуре выше критической одного из компонентов

Рис. 12. Переход трехфазного равновесия в двухфазное при температуре выше критической одного из компонентов

дается в системах вода—эфир [6], этан—органические спирты [7] и ря; других [8].

При температурах, ниже критических температур обоих компонентоі диаграмма фазовых равновесий имеет вид, изображенный на рис. 1(Точка K' — критическая точка равновесия жидкость — жидкость. Пр повышении температуры выше крити ческой температуры наиболее летучег компонента A кривая $b\ p_A a$ отходит о оси давлений (рис. 11). При увеличе нии давления (при постоянной темпера туре) равновесие жидкость — газ закан чивается в критической точке K'_2. Пр дальнейшем увеличении температурі трехфазное равновесие исчезает, та как состав одной из жидких фаз, бо лее богатой летучим компонентом становится равным составу газообраз ной фазы, и между последней и верх ней жидкой фазой наблюдаются крити ческие явления (точка K_2 на рис. 12) Точка K_2 отличается от других точек критической кривой тем, что : этой точке критические явления между жидкой и газовой фазами на блюдаются в присутствии второй жидкой фазы.

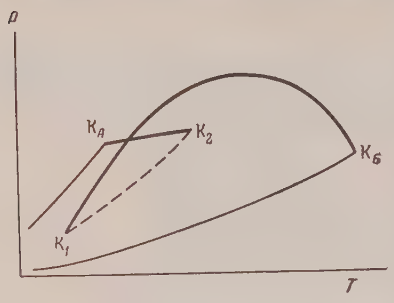


Рис. 13. Критическая кривая в двойной системе с трехфазным равновесием

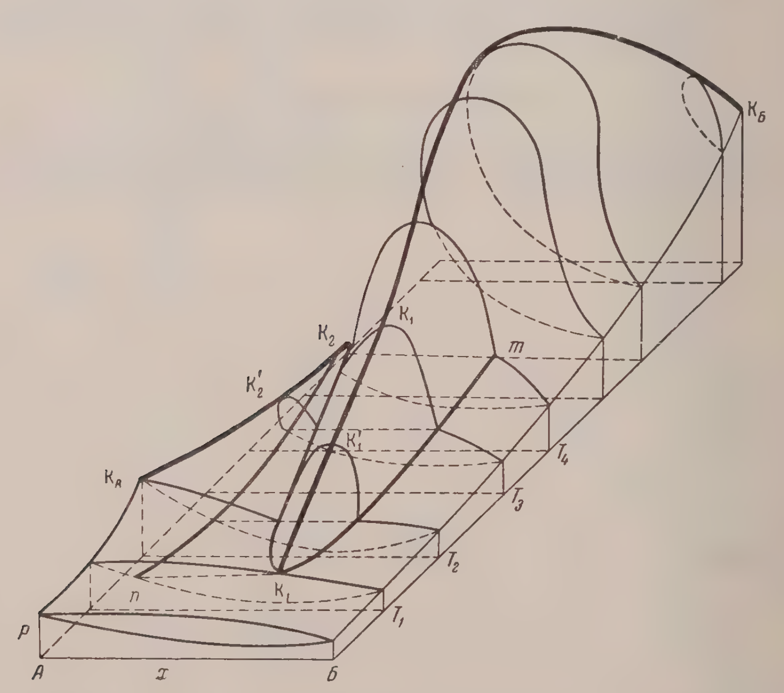


Рис. 14. Пространственная диаграмма фазовых равновесий в двойной системе с трехфазным равновесием

Критическая кривая для систем описанного типа представлена на рис. 13. Точки K_A и $K_Б$ — критические точки компонентов A и $Б$. Крити-ческая кривая имеет две ветви. Одна из ветвей критической кривой описывает равновесие жидкость — газ при температурах выше крити-

ской температуры наиболее летучего компонента. Эта ветвь начинается в критической точке компонента A (K_A). В точке K_2 критическая кривая пересекает кривую трехфазного равновесия и обрывается.

Вторая ветвь критической кривой может заходить в область температур, значительно меньших критической температуры компонента A, и поэтому описывает не только равновесие жидкость — газ, но и равновесие жидкость — жидкость. Вторая ветвь критической кривой берет начало в нижней критической точке равновесия жидкость — жидкость K_1. При температуре, при которой исчезает равновесие жидкость — жидкость, критическая кривая, которая до сих пор описывала это равнове-

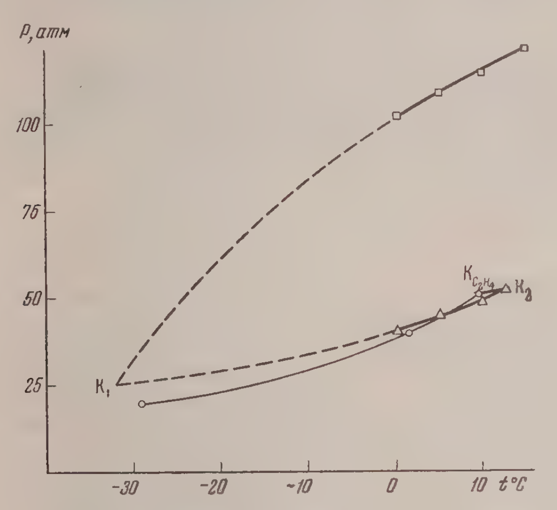


Рис. 15. Критическая кривая смесей этилена с тетрахлоргептаном

сие, непрерывно переходит в область равновесия жидкость — газ и заканчивается в критической точке компонента $Б$ ($K_Б$). Пунктирная кривая K_2 — K_1 обозначает трехфазное равновесие.

На рис. 14 представлена пространственная диаграмма фазовых равновесий для указанного класса систем, заимствованная нами из литературы [9]. После всего вышесказанного в описании диаграммы нет необходимости. Система этилен — тетрахлоргептан принадлежит к классу систем, описанных выше.

Система этилен — тетрахлорпропан принадлежит к тому же типу, что и система этилен — четыреххлористый углерод [9].

На рис. 15 представлена критическая кривая для смесей этилена с тетрахлоргептаном, построенная по нашим экспериментальным данным. Предположительный ход кривой в области низких температур показан пунктиром. Мы, к сожалению, не имеем экспериментальных данных, необходимых для построения полной диаграммы фазовых равновесий.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. И. Р. Кричевскому за ценные советы и постоянное внимание при проведении настоящей работы.

Выводы

1. Исследована растворимость этилена в тетрахлорпропане, тетрахлорпентане, тетрахлоргептане и тетрахлорнонане и тетрахлоралканов в этилене при температурах от 0,2 до 100° С. Во всех исследованных системах наблюдаются критические явления жидкость — газ. Критическое давление растет при повышении температуры. При одной и той же тем-

пературе критическое давление растет с увеличением углеродной цеп тетрахлоралканов.

2. Определены мольные объемы насыщенных растворов этилена тетрахлоралканах.

3. При температуре 0,2°C в системах этилен — тетрахлорпентан, эти лен — тетрахлоргептан и этилен — тетрахлорнонан существует не тольк равновесие жидкость — газ, но и равновесие жидкость — жидкость. Рав новесие жидкость — жидкость также заканчивается в критической точке

4. На примере системы этилен — тетрахлоргептан исследован пере ход системы из области трехфазного равновесия жидкость — жидкость — газ в область двухфазного равновесия жидкость — газ. Показано, чт система этилен — тетрахлоргептан принадлежит к редкому классу си стем, в которых трехфазное равновесие жидкость — жидкость — га существует и при температурах выше критической температуры наибо лее летучего компонента. Можно предположить, что и системы этилен — тетрахлорпентан и этилен — тетрахлорнонан также принадлежат к этом типу.

Поступила
3.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 252 1948.
2. А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян, Р. Х. Фрейдлина, Док АН СССР, **109**, 791, 1956.
3. Г. В. Овакимян, А. А. Бэер, М. А. Беспрозванный, Хим. наук и пром-сть, **I**, 1957.
4. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Ж. физ. химии, **30**, 1877, 195
5. И. Ф. Голубев, Н. В. Мещеряков, В. М. Олевский, Тр. Гос. н.-и и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 5, 316, 1956.
6. J. R. Kuenen, W. G. Robson, Z. phys. Chem., 28, 342, 1899.
7. E. H. Buchner, Die heterogenen Gleichg. von roozeboom, 2, (2), 1918.
8. D. B. Todd, J. G. Robson, Am. Inst. Chem. Eng., 1, № 1, 20, 1955.
9. R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, Leipzig, 1937.
10. Г. Д. Ефремова, Г. Г. Леонтьева, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-т азотн. пром-сти, 3, 5, 1954.

PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEMS CONTAINING ETHYLENE AND TETRACHLOROALKANES

***G. D. Efremova* and *P. F. Kovpakova* (*Moscow*)**

Summary

The solubility of ethylene in tetrachloroalkanes (tetrachloropropane, tetrachloro pentane, tetrachloroheptane and tetrachlorononane) and of the latter in ethylene has bee studied at temperatures from 0.2 to 100° C. In all the systems studied critical liquid gas phenomena have been observed. The critical pressure grows with increasing tempera ture and the length of the tetrachloroalkane chain.

In the systems ethylene—tetrachloropentane, ethylene—tetrachloroheptane an ethylene — tetrachlorononane there exists not only liquid-gas but also liquid-liqui equilibrium. The liquid-liquid equilibrium also ends at the critical point.

As illustrated by the system ethylene—tetrachloroheptane a study has been mad of the transition of the system from the region of the three phase liquid-liquid-gas equi ibrium to the two phase liquid-gas. It has been shown that the system ethylene—tetra chloroheptane belongs to the rare class of systems in which the three phase liquid-liquid gas equilibrium exists also at temperatures above the critical for the most volatile com ponent.

ФОТОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА СИЛИКАГЕЛЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КВАРЦЕ

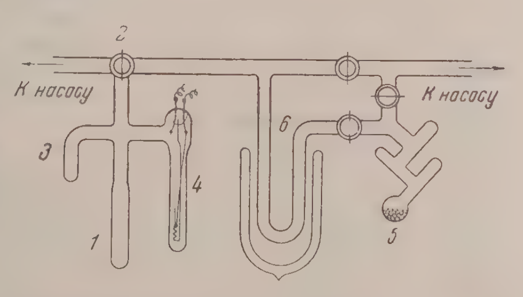
Ю. П. Солоницын

Одним из методов исследования молекул в состоянии адсорбции, при- няющихся в нашей лаборатории, является фотоманометрический ме- д, который особенно ценен для исследования молекул, адсорбирован- ых непрозрачными адсорбентами, когда применение других оптических тодов становится затруднительным. Сущность метода в его первона- льном виде заключается в установлении спектра действия для фото- сорбции или фотораспада адсорбированных молекул по изменению вления в замкнутом сосуде [1].

Опыт показывает, что в некоторых случаях чрезвычайно трудно оттре- ировать рабочий сосуд так, чтобы при освещении кюветы, даже при от- тствии в ней какого-либо образца, в рабочем сосуде не наблюдалось вышения давления. Это обстоятельство заставляет сомневаться в том, едует ли всегда приписывать наблюдаемые «фотобарограммы» действию ета на адсорбент, а не на стенки кюветы, учитывая, что при применени непрозрачных адсорбентов освещаемая поверхность в обоих случаях римерно одинакова. Поскольку материалом для изготовления кювет большинстве случаев является плавленый кварц, то ввиду сказанного ыше, возникла задача изучения его поведения в условиях фотоманомет- ической методики. Результатам такого исследования, частично опубли- ованным [2], и посвящена настоящая статья.

Экспериментальная часть

О п ы т ы с с и л и к а г е л е м. Опыты проводились с образцами силикагеля зличного изготовления на установке, схематически изображенной на рис. 1. Кювета представляет собой тонкостенную кварцевую пробирку, припаянную к рабочему суду при помощи перехода кварц — стекло.



ис. 1. Схема установки: *1* — квар- евая кювета; *2* — кран; *3* — отрос- ок для анализа газов на вымаражи- аемость; *4* — манометр Пирани; — сосуд для получения кислорода; — ловушка для осушки кислорода

Рабочий сосуд объемом около 15 *мл*, отделенный от остальной вакуумной установки ереходовым краном *2*, снабжен отростком *3* для анализа газов на вымораживаемость манометром *4* типа Пирани с вольфрамовой нитью диаметром 11 μ, включенной в од- о из плеч моста Уитстона.

Для непрерывной регистрации давления применялась запись зайчика зеркаль- ого гальванометра, включенного в диагональ моста, на движущуюся фотобумагу. риводимые на рисунках кривые воспроизводят подлинные фотозаписи.

Чувствительность гальванометра $1\cdot10^{-9}$А; чувствительность всей схемы манометра ля кислорода $1\cdot10^{-4}$ *тор/мм* шкалы фотозаписи в интервале от $5\cdot10^{-2}$ до $1\cdot10^{-4}$ *тор*.

Использованный в качестве адсорбата кислород добывался нагреванием кристалло $KMnO_4$ в устройстве *5* с последующим пропусканием через ловушку *6*, охлаждаему жидким кислородом. В качестве источника света использован искровой разряд межд электродами из различных металлов. В большинстве опытов применялась железна искра мощностью около 100 W, горящая на расстоянии 3—4 *см* от кюветы.

Первый же пробный опыт с образцом аэросиликагеля * показал наличи резкой сорбции кислорода при облучении образца светом железной искр (рис. 2). Кроме того, наблюдается усиленная темновая сорбция кислорода впущенного в рабочий сосуд после предварительного освещения образца а также отсутствие излома на барограммах фотосорбции в момент прекра щения облучения (рис. 3). Такое последействие и инерционность явлени показывают, что активация газообразного кислорода либо вовсе не имее места, либо не играет существенной роли.

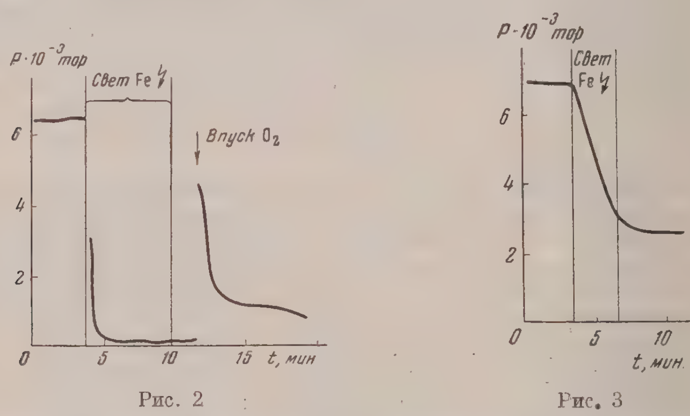


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Сорбция кислорода на аэросиликагеле при облучении светом железной искры и после облучения

Рис. 3. Типичная форма барограммы фотосорбции кислорода на аэросиликагеле

Обработка образца аэросиликагеля перед опытом состояла в прокалк в вакууме до 600°C в течение 5 час. Предварительной прокалки образц на воздухе не было сделано, и образец поэтому был не свободен от орга нических загрязнений. Возникло подозрение, что именно они, подвер гаясь фотоокислению, обусловливают явление фотосорбции кислород Возможность такого объяснения следует прежде всего из необратимост явления. Кроме того, по мере накопления фотосорбированного кислород при продолжающемся освещении образца в отсутствие кислорода поя ляется фотодесорбция (рис. 4).

Нагревание образца до 80°C после проведенной длительной фот сорбции приводит к выделению в объем газов, полностью вымерзающи при температуре жидкого кислорода. Между тем газ, десорбированнь светом, вымерзает не полностью. Все эти обстоятельства заставляют пре полагать участие в явлении фотосорбции кислорода какого-то постор роннего вещества в адсорбенте.

Следует заметить, что после прекращения облучения образца вид голубая фосфоресценция длительностью 10—20 сек. Дальнейшие опыт показали, что как фотосорбция кислорода, так и фосфоресценция обу ловлены длинами волн короче 250 mμ.

Действительно, при постановке между источником света и объекто желатинового фильтра, прозрачного в области длин волн более 250 m

* Аэросиликагель был изготовлен по методу Кистлера [3].

и другое явления становятся едва заметными, хотя максимум интенсивности в спектре испускания источника (железная искра) лежит в области 270 mμ.

Для выяснения роли органических загрязнений образец аэросиликагеля, аналогичный первому, после аналогичной тренировки и контрольного опыта на наличие фотосорбции, был прокален в кислороде (давление около 500 *тор*) при 600°C в течение 10 час. Фосфоресценция образца после прокалки в кислороде исчезла; можно думать, что она была обусловлена органическими загрязнениями. Фотосорбция кислорода, как видно из

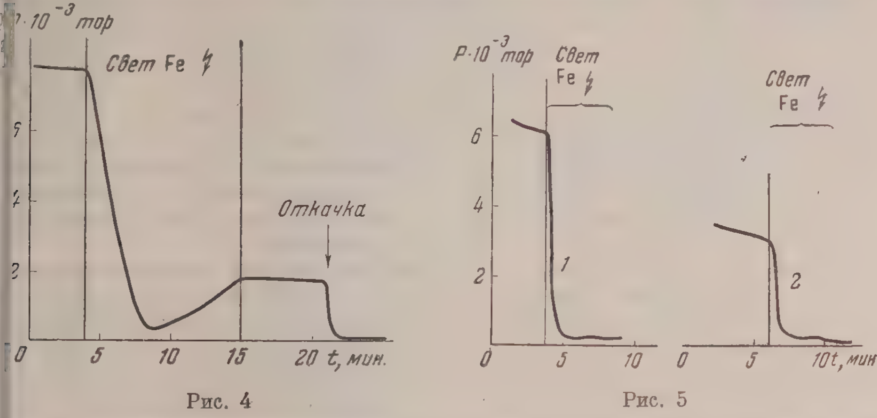


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Действие света на продукты фотосорбции кислорода (возрастание давления при освещении после окончания фотосорбции)

Рис. 5. Влияние прокалки в кислороде на фотосорбцию кислорода аэросиликагелем: 1 — до прокалки; 2 — после прокалки (начальное давление кислорода взято меньше, чем в 1)

рис. 5, не только не исчезла, но даже существенно не уменьшилась. (Следует заметить, что вообще ни на одном из исследованных образцов прокалкой в кислороде или в вакууме не удалось полностью уничтожить явление фотосорбции.) Отсюда можно, по-видимому, заключить, что наличие органических загрязнений для явления фотосорбции кислорода необязательно.

Для повышения чистоты опытов несколько образцов силикагеля было изготовлено вакуумной сушкой гидрогеля кремнекислоты (такого рода образцы имеют вид мелкого, весьма легкого белого порошка).

Возможность загрязнений, конечно, не исключена и здесь, поскольку опыты проводились в сосуде с краном, уплотненным замазкой, однако загрязнение образцов спиртом, возможное при применении аэрогелей, в данном случае полностью исключается. Фотосорбция кислорода наблюдалась также и на этих образцах, откуда с несомненностью следует, что, по крайней мере, такие загрязнения аэросиликагеля, как этиловый спирт, не играют в явлении фотосорбции решающей роли.

На одном из таких образцов был поставлен опыт с заведомым введением органического соединения — ацетона. Пары ацетона были впущены в рабочий сосуд при давлении около 20 *тор* и находились там в течение 10 час. Перед опытом рабочий сосуд откачивался до достижения стационарного давления 10^{-2}—10^{-3} *тор*. Опыт показал, что адсорбция паров ацетона полностью уничтожила явление фотосорбции кислорода.

Весьма незначительная фотосорбция появилась только после двухчасовой откачки образца при 300°C. После дополнительной получасовой откачки при 700°C образец слегка спекся и посерел (по-видимому, обуглились остатки ацетона), а фотосорбция кислорода снова исчезла. Отрицательный результат описанного опыта можно было бы объяснить филь-

тровым действием ацетона на активную радиацию (жидкий ацетон пр
меняется в качестве светофильтра, поглощающего весь ультрафиоле
начиная с 325 mμ; выделившаяся же в результате прокалки сажа погл
щает в любой области спектра), однако, как будет видно из дальнейше
есть и другая возможность объяснения наблюдаемого явления.

Известно, что ацетон в свободном, а также в адсорбированном состо
нии испытывает фотораспад с первичным образованием радикалов С
[4]. Таким образом есть все основания для реакции возбужденной мол
кулы ацетона или продуктов ее распада с кислородом. Однако отсутстви
падения давления кислорода убеждает нас в том,что такой реакции не

Аналогично поставленный опыт с парами воды показал, что в их прису
ствии (давление около $5 \cdot 10^{-3}$ *тор*) явление фотосорбции кислорода такж
исчезает. После удаления паров воды из объема откачкой в течение ча
при комнатной температуре (и постоянным вымораживанием во врем
опыта) фотосорбция появляется вновь и становится даже несколько бол
эффективной. В этом случае объяснить отсутствие фотосорбции непро
рачностью образца нельзя, так как вода далеко прозрачна в ультрафи
летовой области спектра, и приходится предположить, что молекулы вод
каким-то образом блокируют центры фотосорбции.

Одним из возможных способов блокировки активных центров [5] могл
бы быть капиллярная конденсация, которая существенно уменьшает по
верхность образца, доступную для газообразного кислорода. Однак
о капиллярной конденсации воды не может быть и речи, поскольку он
происходит при относительных давлениях, близких к единице, а опыт (ка
с водой, так и с ацетоном) проводился при относительном давлении окол
10^{-3}.

Наиболее полно исчезновение фотосорбции кислорода можно объя
нить микроблокировкой активных центров. На основании исследовани
инфракрасных спектров поглощения установлено [6, 7], что центрами ад
сорбции силикагеля для ацетона являются поверхностные гидроксильны
группы, причем ацетон при адсорбции весьма прочно связывается с ним
и не может быть полностью удален откачкой при комнатной температур
Считается, что для молекул воды центрами сорбции также являются по
верхностные гидроксилы адсорбента [6—8], но вода связывается с ним
не слишком прочно [7] и может быть удалена откачкой при комнатно
температуре.

Аналогично, в наших опытах явление фотосорбции в присутствии паро
воды в объеме не наблюдается, но после откачки их при комнатной тем
пературе появляется вновь; ацетон же полностью подавляет фотосорбци
кислорода.

Эта аналогия позволяет предположить, что фотосорбция также свя
зана с OH группами поверхности. Заметим, что для объяснения появлени
фотосорбции после сравнительно слабой откачки образца с адсорбиро
ванной на нем водой, не обязательно предполагать слабую связь молеку
воды с гидроксилами поверхности; скорее следует допустить значитель
ное увеличение их количества при обработке образца парами воды [8].

Весь изложенный материал позволяет предложить следующую схем
фотосорбции кислорода на силикагеле.

Квант коротковолновой радиации ($\lambda < 250$ mμ), поглощенный по
верхностью адсорбента, приводит к отрыву гидроксила от поверхности
т. е. фотодиссоциации связи Si — OH. Оставшиеся на поверхности не
спаренные электроны (ненасыщенные валентности) становятся центрам
сорбции для газообразного кислорода, поскольку молекула кислород
сама представляет как бы бирадикал с двумя электронами с параллельны
ми спинами и способна образовывать со свободными радикалами перекис
ный радикал типа $\equiv$C — O — O·, а в данном случае $\equiv$Si — O — O· [2]

Освобождаемые гидроксильные группы дают в дальнейшем на поверх
ности перекись водорода HO — OH. Вымерзающий продукт, которы

деляется при нагревании образца после фотосорбции кислорода, и есть, видимому, перекись водорода. Фотолизом H_2O_2 можно объяснить возрастание давления при освещении образца после фотосорбции кислорода (рис. 4).

Поскольку перекись водорода, а также предполагаемый перекисный радикал $\equiv Si - O - O\cdot$ кислорода являются образованиями весьма реакционноспособными, то в системе возможны различные вторичные процессы, в том числе и окисление органических загрязнений.

В том случае, когда поверхностные гидроксилы заблокированы адсорбированными на них молекулами воды, ацетона или какого-либо другого вещества, их отрыв от поверхности не происходит, и фотосорбция кислорода не имеет места.

Объяснить все наблюдаемые явления тривиальным тепловым действием света нельзя, так как, во-первых, длительная и достаточно жесткая прокалка образца в кислороде не уничтожает явления фотосорбции кислорода; во-вторых, на образцах, дающих отчетливую фотосорбцию, темновая термосорбция (или реакция окисления загрязнений, сопровождающаяся падением давления кислорода) начинается лишь при 300—450°C (рис. 6); в-третьих, скорость фотосорбции оказывается примерно пропорциональной интенсивности возбуждающей радиации.

Рис. 6. Впуск и темновая сорбция кислорода силикагелем при разных температурах: *1* — +100; *2* — +300; *3* — +450° C; *4* — сорбция при облучении светом железной искры (контрольный опыт после темновой термосорбции)

Пробные опыты, проведенные с водородом, азотом и углекислым газом, показали, что эти газы на образцах силикагеля, дающих фотосорбцию кислорода, в темноте сколько-нибудь заметно не адсорбируются ни до, ни после освещения. Никакого действия света на эти системы обнаружить также не удалось; по-видимому, сорбционные центры, создаваемые светом, в какой-то мере специфичны для кислорода. Это обстоятельство может быть использовано для специфического микроанализа газов на присутствие кислорода.

Опыты с кристаллическим кварцем. Были проведены также проверочные опыты по фотосорбции кислорода в запаянном сосуде с толченым кристаллическим кварцем * в качестве адсорбента. Образцы готовились толчением предварительно прокаленного кристаллического кварца в кварцевой ступке кварцевым пестиком с последующей прокалкой на воздухе и немедленной запайкой в стеклянные ампулы для предотвращения возможного загрязнения из воздуха. Задача состояла в том, чтобы повторить опыт в наиболее чистых условиях и по возможности выяснить роль воды в явлении. Для этого был изготовлен специальной формы рабочий сосуд (рис. 7) с тремя кюветками из увиолевого стекла, прозрачного до 220 mμ, имеющими форму полусфер.

Отдельными опытами, проделанными также в запаянных сосудах, было показано, что при недостаточной тренировке фотосорбция наблюдается даже с пустой увиолевой кюветкой, однако после двухчасовой тренировки при 350°C никакого изменения давления при освещении кюветки

* На возможность фотосорбции кислорода толченым кварцем указывал Wegl [9].

ни до, ни после впуска кислорода не наблюдается. Более того, кюветка потерявшая в результате вакуумной тренировки способность к фотосорб ции, приобретает ее в дальнейшем только с большим трудом либо вовсе н приобретает.

Впуск кислорода в сосуд после отпайки и контрольного опыта осуществлялся ра биванием ампулы, которая представляет собой тонкостенный капилляр с капле стекла на конце (рис. 7). Для разбивания ампула несколькими сравнительно легким ударами бойка вгоняется в изгиб центральной трубки и переламывается. Объем ампу (около 20 $мм^3$) и давление газа в них (5—10 *тор*) подбирались таким образом, чтоб при разбивании ампулы в рабочем сосуде установилось давление порядка 10^{-2} *то* Объем рабочего сосуда составлял около 15 $см^3$.

Вакуумная тренировка ампул перед наполнением всегда была более жесткой, че тренировка всего рабочего сосуда перед отпайкой. Чувствительность манометра опытах с запаянными сосудами повышена до $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *тор/мм*. Освещение произв дилось светом железной искры с конденсором из кристаллического кварца.

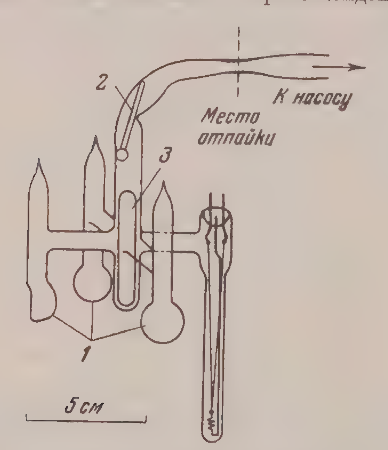


Рис. 7. Рабочий сосуд для опытов с толченым кристаллическим кварцем: *1* — кюветы из увиолевого стекла; *2* — ампула с кислородом; *3* — боек, приводимый в действие электромагнитом

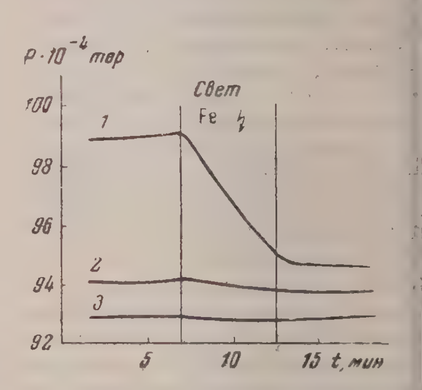


Рис. 8. Фотосорбция кислорода: *1* — на толченом кристаллическом кварце; *2* — на таком же кварце, обработанном парами воды; *3* — контрольный опыт с пустой кюветкой

Непосредственно перед насыпанием образцов в кюветы весь сосуд был откача в течение 2 час. при 350°С. Затем в одну из кювет был насыпан толченый кристалли ческий кварц из ампулы* (образец *1*); в другую кювету — такой же кварц, предвари тельно обработанный водой (образец *2*); третья кювета оставалась пустой.

Обработка образца *2* водой заключалась в конденсации ее на образце с последую щей откачкой в течение 2 час. при 200°С.

Вакуумная тренировка сосуда после насыпания образцов в кювет состояла в откачке в течение одного часа при 150°С. Более высокая тем пература не применялась, чтобы об разец, обогащенный водой, не мо потерять ее, а необогащенный — приоб рести. Рис. 8 показывает полученный ре зультат. Фотосорбция кислорода имее место только на образце, не обработан ном водой (образец *1*).

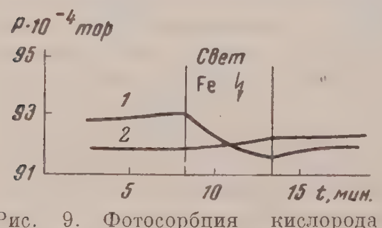


Рис. 9. Фотосорбция кислорода после нагревания образца

Попытка переместить адсорбирован ную воду из *2* в *1* нагреванием образц *2* не дала положительного результата зато нагревание образца *1* привело появлению на *2* слабого повышения давления при освещении светом же лезной искры (рис. 9), которое можно объяснить тем, что продукты фо

* См. сноску на стр. 1245.

тсорбции с образца 1 при нагревании переместились на обра-ц 2.

Итак, на толченом кристаллическом кварце были наблюдены все те ления, которые наблюдались ранее на силикагелях. Особое внимание, жет быть, следует обратить на то, что на последних барограммах отосорбции (рис. 9 кривая 1) имеется явный изгиб, как бы стремление к на-щению, а после прекращения освещения наблюдается незначительный братный процесс (темновая десорбция), т. е. как будто бы появляется братимость. Явление это не настолько отчетливо, чтобы ему можно было з дальнейших опытов придавать решающее значение, однако его нельзя недооценивать, поскольку оно наблюдается в специально созданных аиболее чистых условиях и не может быть объяснено, исходя из предло-енной выше гипотезы отрыва гидроксилов.

Возможно [10], что фотосорбция кислорода обусловлена появлением ри освещении кварца свободных электронов в поверхностной зоне сама по себе вполне обратима. Наблюдаемые же на опыте необра-имость и появление продуктов фотосорбции кислорода, отличных г кислорода, полностью обусловлены вторичными процессами.

Работа проведена под руководством академика А. Н. Теренина.

Выводы

Обнаружена сорбция кислорода на силикагеле и толченом кристал-ическом кварце при облучении длинами волн короче 250 mμ. Резуль-аты опытов позволяют предполагать, что первичным процессом является трыв гидроксила от поверхности адсорбента, а образовавшаяся на по-ерхности свободная валентность становится центром сорбции для кисло-ода.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
10.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Уч. зап. ЛГУ, 17, 149, 1937; Сборник «Гетерогенный катализ», ГНТИ Хим. лит., 1955, стр. 188; П. Е. Вальнев, Научн. бюлл. ЛГУ, 23, 10, 1949; Ж. физ. химии, 30, 1308, 1956.
2. А. Н. Теренин, Сборник «Проблемы кинетики и катализа», 8, 17, 1955, Изд-во АН СССР.
3. Л. Н. Курбатов, Ж. физ. химии, 14, 1111, 1940.
4. А. Н. Теренин, Ж. физ. химии, 14, 1362 1940.
5. С. З. Рогинский, Ж. физ. химии, 22, 655, 1948.
6. Л. Н. Курбатов и Г. Г. Неуймин, Докл. АН СССР, 68, 341, 1949.
7. А. Н. Сидоров, Ж. физ. химии, 30, 995, 1956.
8. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 68, 99, 1949; А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, Докл. АН СССР, 94, 85, 1954.
9. W. A. Weyl, Research, 3, 280, 1950
10. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 27, 167, 1953; Сборник «Проблемы кинетики и катализа», 8, 68, 1955, Изд-во АН СССР.

THE PHOTOSORPTION OF OXYGEN ON SILICA GEL AND CRYSTALLINE QUARTZ

Yu. P. Solonitsyn (Leningrad)

Summary

On irradiating silica gel or powdered crystalline quartz at wave lengths shorter than 250 mμ, intense sorption of oxygen was found to take place. The experimental results lead to the assumption that the primary process is the liberation of hydroxyl from the surface of the adsorbent. The free valence of silicon formed at the surface becomes the site for the oxygen sorption.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

Н. К. Барамбойм

Зависимость скорости механической деструкции высокополимеров от температуры определена для случая вальцевания каучуков [1—3], полиизобутилена [4] размола целлюлозы и полистирола [5]. Было показано что кривая зависимости степени пластикации НК от температуры имеет минимум при 115°С, соответствующий изменению преимущественного механизма деструкции, т. е. переходу от механической к термической деструкции. Для полиизобутилена, по литературным данным [4], этот минимум несколько сдвинут в сторону более высоких температур и соответствует примерно 140° С, что оправдывается отсутствием двойных связей в его структуре и соответственно большей устойчивостью к термоокислительному крекингу. Скорость деструкции целлюлозы и полистирола оказалась практически не зависимой от температуры в интервале 20—60°С. Для того чтобы внести ясность в этот вопрос, мы подвергли механической деструкции ряд стеклованных полимеров при различных температурах, в том числе и достаточно низких. Имеющиеся данные по вальцеванию полиизобутилена мы дополнили исследованием его поведения при температуре кипения жидкого азота, т. е. значительно ниже — 100°С.

Прежде чем анализировать экспериментальные данные, целесообразно оценить в целом возможную температурную зависимость механической деструкции.

Исходя из современных представлений о механических свойствах полимеров, можно предположить, что температурная зависимость механической деструкции будет определяться при прочих равных условиях, в первую очередь характером физического состояния полимера. Например, очевидно, что механическая деструкция полимера, находящегося в вязкотекучем состоянии, строго говоря, не должна иметь места, исходя из самого определения вязкотекучего состояния, как возможности взаимоперемещения цепей в целом. Если она и будет наблюдаться практически, то это отклонение можно объяснить либо полидисперсностью полимера и присутствием известного числа цепей, длина которых превышает величину, характерную для текучего состояния, либо достижением такой скорости деформации, при которой начнет проявляться высокая эластичность. Другими словами, деструкция начинается там, где кончается текучесть.

При понижении температуры, с ростом межмолекулярного взаимодействия, полимер переходит в область высокой эластичности. Взаимоперемещения цепей в целом здесь невозможны, и деформация приведет к возникновению критических напряжений, вызывающих разрыв макромолекул. Пределом деструкции, очевидно, явится отрезок цепи, реализующий механизм текучести при данной температуре. При дальнейшем понижении температуры деструкция будет продолжаться опять-таки до достижения текучести.

При понижении температуры до уровня, соответствующего переходу в стеклообразное состояние, когда межмолекулярное взаимодействие становится столь большим, что препятствует взаимоперемещению даже

тстков цепей, механическая деструкция должна предельно ускоряться. дальнейшем существенных изменений скорости ожидать не имеется оснований, за исключением некоторых специальных случаев, о чем будет зано ниже.

Справедливость этих предположений подтверждается экспериментальными данными.

На рис. 1, 2 представлены кинетические кривые деструкции полиизобутилена на вальцах и трех аморфных застеклованных полимеров в шаровой мельнице при различных температурах. Кривая *6* рис. 2 получена ми вальцеванием полиизобутилена, замороженного в жидком азоте.

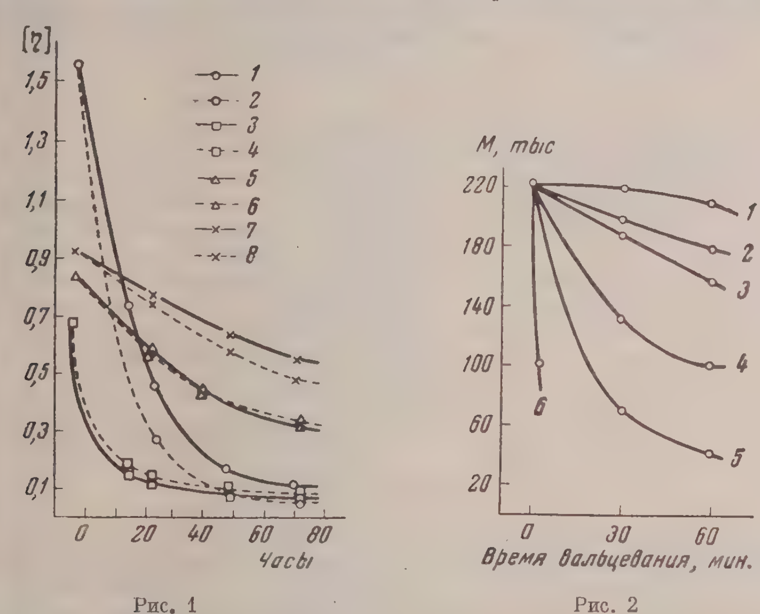


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости (η) полимеров в результате механической деструкции при различной температуре: *1* — фотожелатина в азоте при —10°; *2* — то же при —70°; *3* — техническая желатина в кислороде при 50°; *4* — то же при 0°; *5* — поливиниловый спирт при 50°; *6* — то же при 0°; *7* — поливинилхлорид при 50°; *8* — то же при 0° С

Рис. 2. Снижение молекулярного веса полиизобутилена в результате вальцевания при различной температуре: *1* — 140°; *2* — 100°; *3* — 210°; *4* — 60°; *5* — 20°; *6* — < — 100° С

При рассмотрении этих кривых обращает на себя внимание резкое различие в температурном коэффициенте деструкции полиизобутилена, одной стороны, и поливинилхлорида, желатины и поливинилового спирта, с другой стороны, являющееся отражением температурной зависимости еханических свойств этих полимеров в данном интервале температур. Действительно, полиизобутилен в рассматриваемом интервале проходит ри достаточно четко отграниченных состояния: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее.

Если принять за температурный коэффициент деструкции dv/dt, т. е. ыстроту изменения скорости деструкции в зависимости от температуры, то области высокой эластичности этот коэффициент будет значительно выше, ем в области стеклообразного состояния. Переход в стеклообразное состояние дает новый скачок роста эффективности деструкции и снижения величины предела деструкции. В этой области температурный коэффициент деструкции весьма незначителен, соответствуя относительному постоянству механических свойств. Следовательно, можно отметить, что

высокоэластичному состоянию соответствует высокий температурн коэффициент деструкции, практически близкий к нулю — для стекл образного. Однако соотношение между ними, очевидно, зависит от пр роды полимера, величины молекулярного веса, среды, в которой пров дится деструкция, частоты деформации и т. д.

В целом это влияние многочисленных взаимосвязанных и взаимоз висимых факторов весьма сложно и может быть рассмотрено в случа необходимости только для данного полимера. В дальнейшем мы вернем к этому вопросу. Что касается температурного коэффициента механ ческой деструкции полимеров, находящихся в стеклообразном состояни то данные рис. 1 свидетельствуют о том, что здесь имеются некотор особенности, связанные с химической природой полимеров. Так, для ж

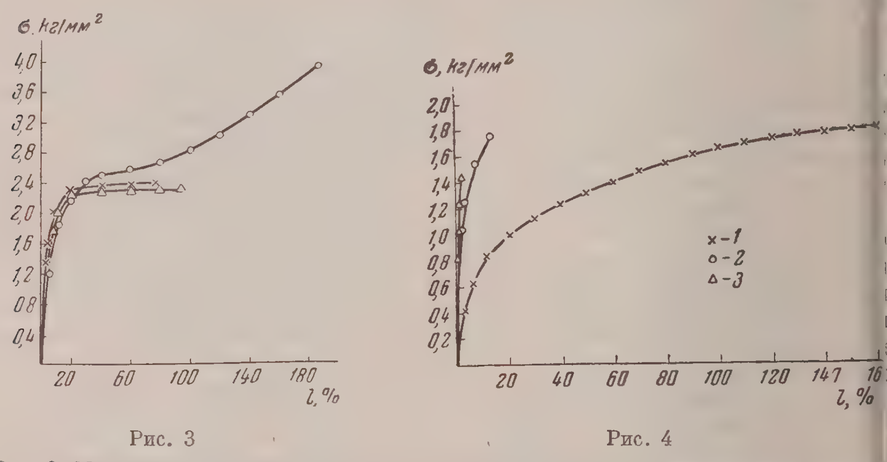


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Механические свойства пленок поливинилового спирта, механически деструк тированного при различной температуре: *1* — поливиниловый спирт исходный; *2* — то же деструктированный в воздухе при 0° С; *3* — то же при 50° С

Рис. 4. Механические свойства пленок поливинилхлорида, механически деструкти рованного при различной температуре; *1* — поливинилхлорид исходный; *2* — поли винилхлорид деструктированный при 0°; *3* — то же при 50° С

латины температурная зависимость более существенна при низких тем пературах (—10; —70°). Это можно объяснить тем, что желатина хотя и не выходит за пределы стеклообразного состояния во всем интервал (+50, —70°), все же при низких температурах порядка — 70° претер певает существенное изменение механических свойств. Изучая механи ческие свойства гетероцепных полимеров при низких температурах В. А. Каргин установил, что им свойственно резкое повышение хрупкости при температурах, соответствующих стеклованию неполярных углево дородных участков их цепей. Стеклование неполярных участков, имеющих иную плотность упаковки, вызывает возникновение резких внутренних напряжений молекулярных цепочек, полимер становится весьма хруп ким и легко разрушается. Весьма вероятно, что увеличение скорости де струкции желатины при — 70° обязано именно этому эффекту.

В целом можно сделать вывод, что температурный коэффициент ме ханической деструкции отрицателен, т. е. при прочих равных условиях деструкция тем меньше, чем выше температура. При высоких темпера турах, за пределами минимума, знак температурного коэффициента ме няется в соответствии с изменением преимущественного механизма кре кинга (термоокислительная деструкция). Крайне низкое значение тем пературного коэффициента для стеклованных полимеров и наличие ми нимума в области высокой эластичности определяются тем обстоятель ством, что рост интенсивности тепловых колебаний при повышении тем-

ратуры, при умеренных ее значениях, естественно, не окажет заметно- влияния на прочность цепочки и не облегчит механического обрыва. Влияние тепловых колебаний сказывается только при достижении таких температур, за границей которых колебания способны привести к обрыву химической связи в основной цепи, т. е. термической деструкции. Но здесь, и границе термической деструкции, мы с одинаковым правом можем говорить как о механической активации термической деструкции, так и о тепловой активации механической деструкции. Этот случай для линейных полимеров не имеет практического значения и реализуется только при разрушении трехмерных пространственных систем в резино-регенератном производстве.

Механические свойства пленок, полученных из продуктов деструкции рс. 3 и 4, также несколько различны в зависимости от температуры процесса.

Поливинилхлорид, деструктированный при + 50° С, дает более жесткие пленки, вероятно, за счет большей концентрации кислородных функций, возникающих в результате окисления и увеличивающих межмолекулярное взаимодействие. Жесткость пленок поливинилового спирта меняется незначительно, так как образование окисленных групп не меняет характера межмолекулярного взаимодействия.

Итак, можно заключить, что влияние температуры на интенсивность механической деструкции определяется степенью температурной зависимости механических свойств полимера, в целом незначительно и практически подлежит учету только для пластичных полимеров в интервале, ограниченном температурами переходов. Влияние же температуры на свойства продуктов деструкции проявляется косвенно в связи с особенностями вторичных реакций.

Выводы

1. Показано, что зависимость скорости механической деструкции от температуры при прочих равных условиях определяется физическим состоянием полимера.
2. Температурный коэффициент скорости есть величина отрицательная и для стеклообразных полимеров практически равен нулю.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва
Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила
13.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947, стр. 282.
2. Б. Кармин и Б. Бетц, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 129—137.
3. M. Pike and W. F. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
4. А. П. Решетов и Е. Н. Макарова, Полиизобутилены и применение их в технике, Госхимиздат, 1952, стр. 31.
5. K. Hess, E. Steurer, H. Fromm, Kolloid-Z., 98, 148, 1942.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE MECHANICAL BREAKDOWN RATE OF HIGH POLYMERS

N. K. Baramboim (*Moscow*)

Summary

The temperature dependence of the rate of mechanical breakdown of polymers, other conditions being constant, was found to be determined by their physical state. The temperature coefficient of the rate is a negative quantity and for vitreous polymers is practically zero.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № (

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

II. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА СОВМЕСТНЫМ ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ СТРОНЦИЯ И МОЛИБДЕНА

В. А. Щербинин и Г. А. Богданов

В данной работе исследована кинетика разложения перекиси водорода совместным влиянием молибдата натрия и хлорида стронция в нейтральной, кислой и щелочной среде с одновременным измерением электропроводности растворов, в которых происходил изучаемый процесс катализа.

Литература вопроса дана в статье [1]. Дополнительно необходимо указать на обстоятельные исследования превращения перекисей Е. А. Шилова с сотрудниками [2], а также оригинальные и весьма интересные работы Л. А. Николаева [3] по каталитической активности комплексных соединений.

Экспериментальная часть

Методика исследования. Исследование кинетики процесса производилось по количеству выделявшегося кислорода в единицу времени. Измерению электропроводности подвергались те же самые реакционные смеси, которые служили объектом для исследования кинетики катализа. С этой целью в реакционную колбу были впаяны гладкие платиновые электроды, и электропроводность смесей измерялась на протяжении всего процесса катализа при помощи мостика Кольрауша с электронным осциллографом марки ЭО-5, обеспечивающим достаточную скорость и точность измерений. Отсчеты времени и величины электропроводности фиксировались одновременно через каждые два миллилитра выделявшегося кислорода. Поэтому опытные точки на кривой скорости катализа и на кривой электропроводности соответствуют одним и тем же концентрациям перекиси водорода в реакционной смеси.

Влияние хлорида стронция на скорость разложения перекиси водорода молибдатом натрия. На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные в условно-нейтральной среде при 25° С и начальной концентрации перекиси водорода, равной 0,18 *M*. Кривая *1* характеризует действие на распад перекиси одного молибдата натрия при концентрации его, равной 0,016 *M*.

Кривые *2, 3, 4* отвечают совместному действию молибдата натрия и хлорида стронция при концентрациях: молибдата натрия — 0,016 *M* и хлорида стронция соответственно — 0,004, 0,008 и 0,016 *M*.

Из рис. 1 видно, что прибавление хлорида стронция к молибдату натрия резко уменьшает скорость разложения перекиси и тем сильнее, чем выше концентрация соли стронция; кривые, полученные в присутствии хлорида стронция, по своему характеру отличаются от кривой, полученной с одним молибдатом натрия: возрастание скорости в начале процесса (максимум), минимум, снова максимум — падение скорости по уравнению первого порядка [4].

Необходимо отметить, что в некоторых опытах, проведенных почти при одних и тех же условиях, хотя в редких случаях, минимум на кинетических кривых — после достижения максимума скорости — не выявляется с достаточной определенностью, и тогда кривые приобретают характер,

одный с характером кривой, полученной в отсутствие хлорида стронция. Этот факт отражен на кривых *2, 3, 4* пунктиром.

С целью объяснения характера влияния соли стронция на скорость катализа были поставлены опыты с различными концентрациями перекиси водорода, равными 0,18 и 0,36 *M*, и с концентрацией обоих катализаторов, равной 0,016 *M*, при 25° С. Оказалось, что начальная концентрация перекиси водорода не влияет на скорость реакции, и кривые имеют сходный характер: возрастание скорости в начале реакции (максимум), постепенный переход к уравнению первого порядка, которым завершается процесс. В начальном периоде процесса кинетические кривые не накладываются друг на друга, но в последующем ходе реакции все кривые практически совпадают. Этот факт указывает, что в обоих

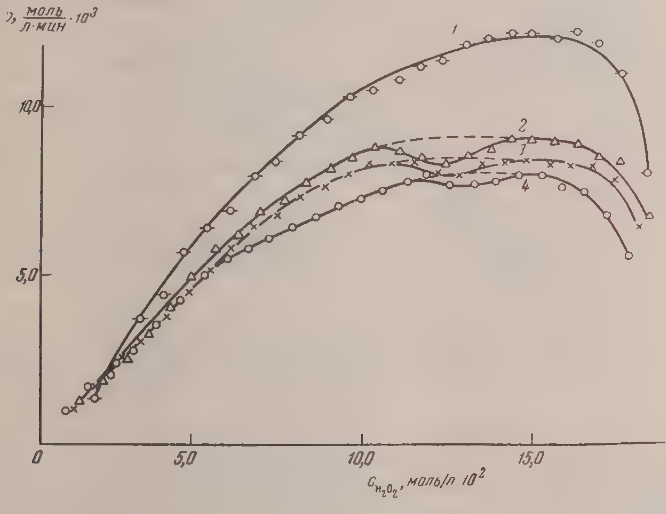


Рис. 1

опытах при одинаковых наличных концентрациях перекиси водорода, независимо от начальной ее концентрации, возникают одни и те же соединения, обусловливающие своим присутствием каталитическое разложение перекиси водорода, а независимость скорости реакции от начальной концентрации субстрата объясняется тем, что эти соединения возникают быстро и обратимо.

При внесении в колбу в конце опыта, когда реакционная смесь становится бесцветной, новой порции перекиси водорода в растворе восстанавливается красная окраска, и перекись водорода распадается так же, как и при первоначальном действии катализаторов.

Результаты опытов дают достаточно оснований для того, чтобы подойти к исследуемому процессу, как к истинному катализу, и рассмотреть его с точки зрения теории возникновения промежуточных соединений. Характер кинетических кривых заставляет признать, что в ходе катализа в системе возникает не менее трех промежуточных соединений, обладающих различными свойствами и составом и определяющих сложную картину изменений скорости разложения перекиси водорода.

Изменение кинетического хода катализа по мере изменения концентрации субстрата указывает на различное содержание перекисного кислорода в составе промежуточных перекисных продуктов. Максимумы и минимум кинетических кривых являются следствием различной каталитической активности промежуточных соединений. Возможность наблюдаемого минимума определяется соотношением констант распада образующихся продуктов: $K_1 > K_2 < K_3$.

Причину отрицательного влияния ионов стронция на скорость разло жения перекиси молибдатом натрия следует искать в различии кинети ческих и термодинамических свойств промежуточных продуктов, возни кающих в процессе катализа и обуславливающих его скорость. Вн всякого сомнения, что промежуточные соединения, формирующиеся пр участии ионов стронция, характеризуются прежде всего более низким зна чением констант распада, чем промежуточные соединения, возникающ в присутствии одного молибдата натрия.

Зависимость скорости катализа от pH среды На рис. 2 показаны результаты опытов, проведенных с целью выяснени влияния концентрации ионов H^+, соответственно OH^-, на скорость ка тализа.

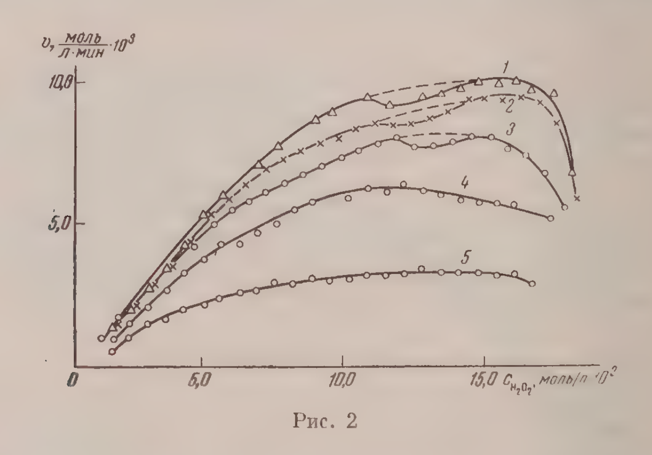


Рис. 2

Кривая *3* получена из опыта в нейтральной среде при концентраци катализаторов, равной 0,016 *M*, кривые *1* и *2* — в щелочной среде пр концентрациях NaOH, равных соответственно 0,008 и 0,004 *M*, а кривы *4* и *5* — в кислой среде при концентрациях HCl, равных соответствен 0,004 и 0,008 *M*.

Из характера и относительного расположения кривых видно, что при бавление щелочи и увеличение ее концентрации не оказывают влияния н характер кривых, а лишь вызывают небольшое возрастание скорости ре акции, а присутствие ионов водорода резко уменьшает скорость катализ и существенно изменяет характер кривых.

На кривой, полученной при $c_{HCl} = 0{,}004$ *M*, явно выражен максимум но он более сдвинут к началу координат, чем на кривой, полученной в ней тральной среде, а поэтому падение скорости реакции по начальной кон центрации субстрата после максимума происходит на меньшем протя жении. Кривая, полученная при $c_{HCl} = 0{,}008$ *M*, имеет почти плоский слабовыраженный максимум.

Повышение концентрации кислоты в реакционной смеси вызывае последовательное уменьшение скорости реакции: при $c_{HCl} = 0{,}008$ *M* скорость катализа уменьшается в 2,5 раза, а при $c_{HCl} = 0{,}016$ *M*, распа перекиси водорода не происходит совсем, и его не удалось вызват даже нагреванием раствора до 80° С.

Следовательно, ионы H^+ (соответственно OH^-) влияют на скорость фор мирования промежуточных продуктов, их концентрацию и последующи превращения. Это влияние различно сказывается на каждом промежуточ ном продукте.

Визуальными наблюдениями над реакционными смесями установлено что в присутствии щелочи процесс с самого начала и до конца протекае так же, как в нейтральной среде, с той лишь разницей, что максиму

…нсивности красной окраски наступает быстрее, чем в нейтральной …де.

…В присутствии кислоты в начале реакции возникает желтая окраска, …нь медленно переходящая в красную, а последняя довольно скоро …няется желтой. В конце опыта раствор также становится бесцветным, …з него выпадает белый осадок в меньшем количестве, чем из нейтраль…о и щелочного растворов. Эти наблюдения укрепляют предположение, …в кислой среде процесс катализа протекает иначе, чем в нейтральной …щелочной среде. Очевидно, ионы водорода задерживают процесс обра…ания активного промежуточного продукта красного цвета.

При выполнении этой серии опытов смеси, в которых протекали опи…нные процессы, оттитровывались 0,1 N HCl и 0,1 N NaOH по нейтраль…у. Результаты приведены в таблице.

Исходные концентрации, *моль/л*				Концентрации в конце опыта, *моль/л*	
Na_2MoO_4	$SrCl_2$	HCl	NaOH	HCl	NaOH
0,016	0,016	—	—	—	—
0,016	0,016	0,004 *M*	—	—	—
0,016	0,016	0,008 *M*	—	0,0011 *M*	—
0,016	0,016	0,016 *M*	—	0,00287 *M*	—
0,016	0,016	—	0,004 *M*	—	0,000125 *M*
0,016	0,016	—	0,008 *M*	—	0,00255 *M*

Следовательно, в процессе катализа уменьшается начальная концен…рация ионов H^+ и ионов OH^-, причем ионы H^+ расходуются в большей …тепени, чем ионы OH^-.

Совокупность полученных в этих опытах фактов заставляет признать, …о ионы OH^- либо не нарушают условий формирования промежуточных …одуктов и своим присутствием только повышают их каталитическую …тивность, либо они участвуют в их формировании, и возникающие при …ом промежуточные соединения имеют более высокое значение константы …спада, чем те, которые возникают в отсутствие ионов OH^-.

Если более справедливо последнее предположение, то в результате …лного распада перекисных соединений (в конце опытов) происходит …свобождение ионов OH^- и частичное восстановление их концентрации.

Что касается ионов H^+, то с большей степенью вероятности можно …читать, что они входят в состав возникающих в их присутствии проме…жуточных соединений, придавая последним свойства, отличные от свойств …промежуточных соединений, образующихся при pH = 7. Кислые промежу…точные соединения, очевидно, обладают более низким значением констант …спада и в меньшей степени склонны к формированию более богатых …ислородом перекисных продуктов. По своему составу они представляют …бою либо кислоты, либо кислые соли, каталитически менее активные, …м нормальные соли.

При помощи выражения

$$\frac{v}{v_1} = \frac{f}{f - f_1},$$

…де v — скорость катализа в условно-нейтральной среде, v_1 — скорость …атализа в кислой среде, f — концентрация активного катализатора, …— концентрация менее активной формы катализатора, возникающей …участием ионов H^+, легко вычислить концентрацию активной соли и не…ктивной формы катализатора, возникающей при участии ионов H^+.

При $c_{HCl} = 0{,}008$ M отношение скоростей v/v_1 равно 2,5. Вычисления …риводят к результату, что концентрация менее активной кислой формы

катализатора в условиях опыта достигает значения 0,0096 *М*, а концент ция активного катализатора остается равной 0,0064 *М*, т. е., по срав нию с начальной концентрацией, равной 0,016 *М*, падает в 2,5 раза, столько же, во сколько уменьшилась скорость катализа.

Приняв во внимание формулы и числовые значения исходных конц траций катализаторов и кислоты, можно считать, что менее активная ф ма катализатора представляет собой кислую соль, потому что для перев да половины наличного количества нормальной соли Na_2MoO_4 или SrMo в кислоту требуется в два раза больше соляной кислоты, чем было введе в реакционную смесь.

Влияние температуры на скорость кат лиза. Для выяснения зависимости катализа от температуры был

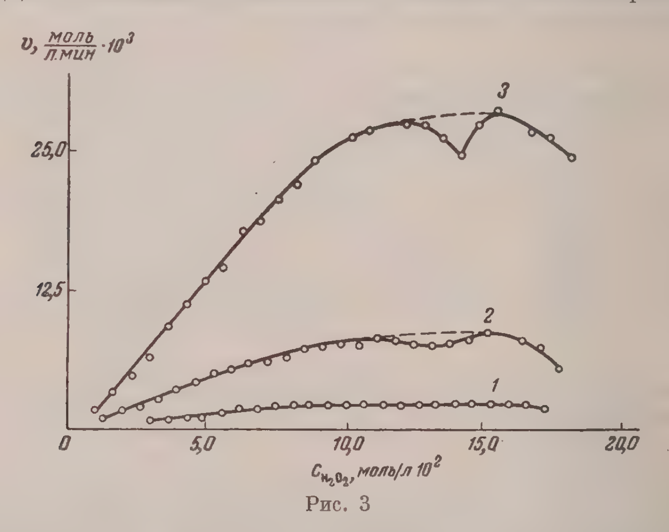


Рис. 3

проведены опыты в нейтральной, кислой и щелочной среде при постоянны концентрациях катализаторов и перекиси водорода, но при различны температурах.

На рис. 3 приведены кривые опытов в нейтральной среде при концен трации катализаторов, равной 0,016 *М*. Кривые получены: *1* при 15 *2* при 25 и *3* при 35° С.

Характер кривых в общем сходен, хотя максимум и минимум выражен тем отчетливей, чем выше температура; при понижении температуры кри вые все более вытягиваются вдоль оси абсцисс, приближаясь к уравне нию нулевого порядка.

Относительно небольшое изменение порядка реакций и сходство кривых указывают на то, что независимо от температуры, в границах которой были проведены опыты, на большом протяжении опытов возникают одни и те же промежуточные перекисные продукты.

Увеличение скорости реакции при повышении температуры приблизительно равномерно; отношение ординат скорости γ при повышении температуры на 10°, начиная от $c_{H_2O_2}=0,06$ *М* и выше, остается постоянным и равным около 3,4. Энергия активации *E* равна 19,0 *ккал.* Однако несколько иной порядок реакции при 15°С заставляет признать, что температурный коэффициент γ и энергия активации *E* не сохраняют постоянного значения на всем протяжении опыта, и они заметно возрастают в области сравнительно небольших концентраций субстрата и особенно при переходе от 15 к 25° С. Это обстоятельство явно указывает на возникновение нескольких промежуточных соединений, отличающихся прежде всего различным содержанием кислорода и различной каталитической активностью, что находит свое полное соответствие с характером кинетических кривых.

На рис. 4 показаны кривые, характеризующие катализ в щелочной среде. Кривые *1*, *2*, *3* получены при температурах, равных соответственно 25 и 35° С, при тех же концентрациях катализаторов и $c_{NaOH} = 0{,}004$ *M*. Кривые по своему характеру аналогичны кривым, полученным в условно-нейтральной среде, и отличаются от последних несколько более высоким значением скорости реакции, Этот факт убеждает в справедливости выводов относительно роли ионов OH^- в механизме катализа, которые и сделаны выше.

Отношение величин ординат скоростей реакции γ при повышении температуры на 10° несколько изменяется на протяжении опыта.

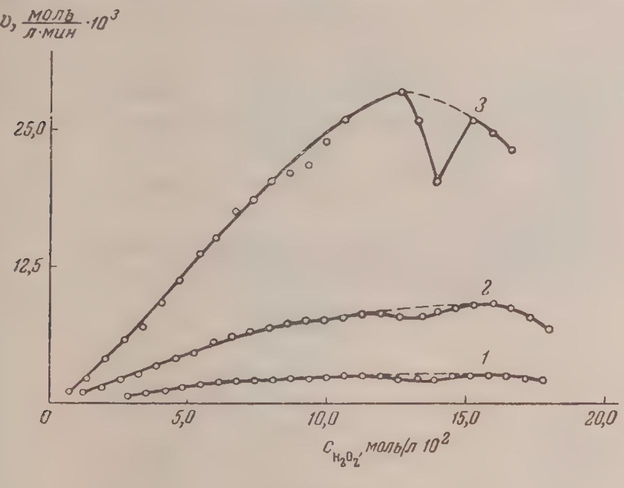


Рис. 4

В присутствии щелочи уменьшаются значения температурного коэффициента и энергии активации: они равны соответственно 3,02 и 17,7 *ккал*.

На рис. 5 изображены кривые, характеризующие зависимость скорости катализа от температуры в кислой среде. Кривые *1*, *2* и *3* соответствуют температурам 15,25 и 35° С, тем же концентрациям катализаторов и c = 0,004 *M*; кривые *4*, *5*, *6* получены в условно-нейтральной среде.

Температурный коэффициент и энергия активации процесса в кислой среде имеют более высокие значения, чем в нейтральной среде. Они равны: = 3,6, $E = 20{,}6$ *ккал*.

Следовательно, изменение температуры реакционной смеси в присутствии кислоты в данном случае катализа вызывает небольшие изменения в характере возникающих промежуточных соединений.

Зависимость скорости катализа от условий образования катализаторов. Исходя из предположения, что в состав промежуточных соединений входят стронций и молибдат-ион (или пермолибдат), были проведены параллельные опыты, в которых в одном случае в субстрат вносились порознь хлорид стронция и молибдат натрия, а в другом случае — готовый молибдат стронция, полученный реакцией обмена:

$$SrCl_2 + Na_2MoO_4 = SrMoO_4 + 2NaCl.$$

Результаты этих опытов представлены в виде кривых на рис. 6. Кривая *3* получена из опыта при раздельном внесении в субстрат — сначала хлорида стронция, а затем молибдата натрия; кривая *1* соответствует опыту, в котором в субстрат внесен предварительно полученный и тщательно промытый молибдат стронция; кривая *2* получена из опыта, в котором в субстрат, кроме молибдата стронция, внесен хлорид

натрия. Температура опытов 35° C, $c_{Na_2MoO_4} = c_{SrCl_2} = c_{SrMoO_4} = 0{,}008$ $c_{NaCl} = 0{,}016M$, $c_{H_2O_2} = 0{,}18M$.

Кривые имеют одинаковый характер, но резко отличаются по абсол ному значению скорости реакции. Может возникнуть предположение, ч резкое уменьшение скорости реакции в опыте, проведенном с одним моли датом стронция, связано с тем, что в растворе отсутствовали ионы натр

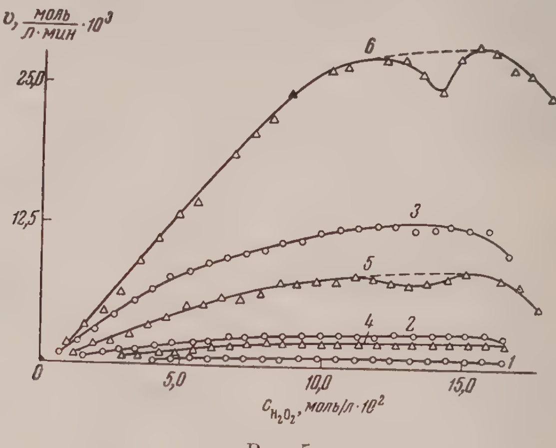


Рис. 5

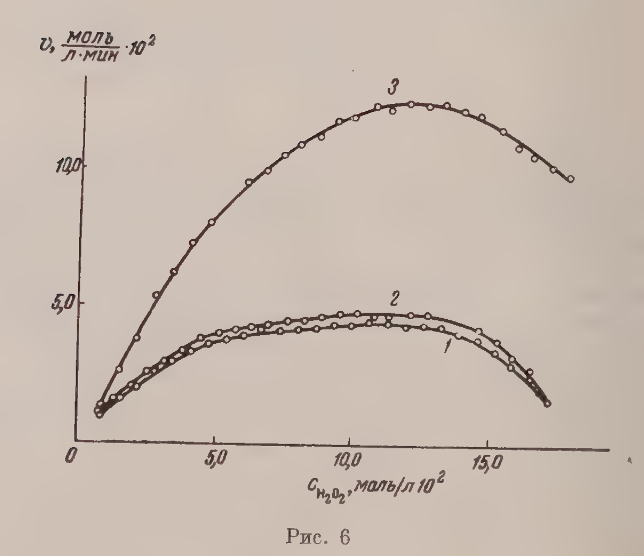


Рис. 6

и ионы хлора, вводимые в смесь в составе молибдата натрия и хлорид стронция. Однако контрольный опыт, которому соответствует кривая проведенный с молибдатом стронция в присутствии хлорида натри устраняет это предположение, потому что кривые *1* и *2* практическ совпадают.

Причина резкого уменьшения скорости реакции в опытах, проведенны с готовым молибдатом стронция, скрывается в том, что концентраци активных промежуточных перекисных соединений в условиях опыт гораздо меньше, чем та, которая имеет место в случаях внесения в су страт раздельно хлорида стронция, а затем молибдата натрия. Визуальн колориметрические наблюдения приводят к такому же заключению.

Результаты измерения электропроводности. На рис. 7 (по)казаны результаты измерения электропроводности растворов, в которых (пр)оводился катализ. Кривые *1*—*5* характеризуют скорость катализа при (ра)зличных значениях pH реакционной смеси, а электропроводность (ра)створов этой серии опытов передана кривыми *1'*, *2'*, *3'*, *4'* и *5'*. Кривые *3* и *3'*) получены из опыта в нейтральной среде, кривые *2* и *1* (*2'* и *1'*) — в кислой среде при концентрациях HCl, равных соответственно 0,004 и 0,008 *M*, кривые *4* и *5* (*4'* и *5'*) получены в щелочной среде при кон-

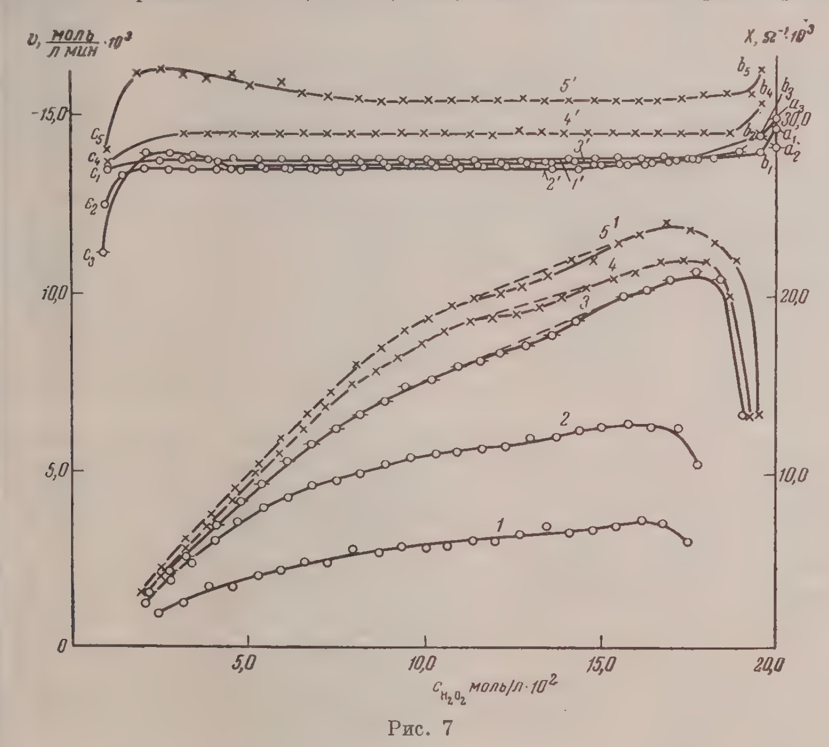


Рис. 7

(конц)ентрациях NaOH, равных соответственно 0,004 и 0,008 *M*. Во всех (оп)ытах концентрация катализаторов равна 0,016 *M*, температура 25° С.

При выполнении этой серии опытов соблюдалась следующая после(до)вательность операций:

В реакционную колбу, снабженную гладкими платиновыми электродами, вво(ди)лись растворы катализаторов и кислоты; колба помещалась в термостат и, когда (см)есь принимала температуру опыта, измерялась электропроводность раствора (точки a_1, a_2, a_3), прибавлялась к раствору концентрированная перекись водорода, нагретая (д)о той же температуры, быстро перемешивалась с раствором, и снова измерялась (эл)ектропроводность смеси (точки b_1, b_2, b_3, b_4, b_5) (щелочь вместе с молибдатом нат(ри)я прибавлялась к раствору, содержащему перекись водорода и хлорид стронция); (за)тем при непрерывном перемешивании реакционной смеси производились отсчеты (вр)емени и электропроводности через каждые два миллилитра выделявшегося кисло(ро)да. Когда концентрация перекиси водорода оставалась незначительной, реакцион(на)я смесь — для завершения распада перекисей — выдерживалась 25—30 мин. в во(дя)ной бане при 70—80°С, потом охлаждалась до 25° С, и производилось последнее (из)мерение ее электропроводности (точки, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5).

Таким образом, кривые *1'*, *2'*, *3'*, *4'*, *5'* характеризуют изменение (эл)ектропроводности растворов, в которых происходил изучаемый катализ, (с) самого начала процесса до полного его завершения.

Анализ этих кривых в совокупности с учетом условий, при которых (он)и получены, приводит к выводам, что промежуточные перекисные со(ед)инения обладают более низким значением электропроводности, чем нор-

мальные соли, послужившие для их формирования; промежуточные со-
единения образуются с большой скоростью, а скорость их распада опре-
деляет собой скорость катализа; состав промежуточных продуктов, опре-
деляющих электропроводность, остается постоянным на всем протяже-
нии процесса катализа, если, конечно, концентрация перекиси водорода
достаточна для их возникновения и существования.

Электропроводность растворов, в которые была введена кислота, имеет то же значение, которое характерно для условно-нейтральных растворов. Этот факт с несомненностью указывает на то, что ионы водорода поглощаются возникающими в процессе катализа соединениями и входят в их состав. Если бы ионы водорода оставались в растворе в свободном состоянии, то они, как обладающие наибольшей подвижностью, резко повысили бы электропроводность кислых растворов по сравнению с той, которой обладают условно-нейтральные растворы при одинаковых концентрациях других компонентов.

Электропроводность щелочных растворов выше электропроводности нейтральных растворов. На основе факта, что титрованием реакционной смеси после опытов, проведенных с участием щелочи, во всех случаях обнаруживались ионы гидроксила, можно с некоторой степенью вероятности считать, что эти ионы не входят в состав промежуточных соединений, и их концентрация, по крайней мере частично, сохраняется в растворе в течение всего опыта. Тогда естественным будет повышение электропроводности щелочных растворов сравнительно с величиной электропроводности нейтральных растворов.

Однако присутствие в растворе ионов гидроксила в конце опытов может найти свое объяснение и в том, что эти ионы, войдя в состав промежуточных продуктов в начале опыта, освобождаются и снова переходят в раствор в результате полного распада промежуточных перекисных соединений в конце процесса.

Затруднение решения вопроса о судьбе и роли ионов гидроксила по данным электропроводности растворов увеличиваются тем, что в раствор в составе щелочи вводятся ионы натрия. В самом деле, если даже признать, что ионы гидроксила входят в состав промежуточных соединений и, как таковые, не участвуют в переносе электричества, то и в этом случае повышение электропроводности щелочных растворов неизбежно вследствие увеличения концентрации ионов натрия.

В конце опытов, проведенных в нейтральной и щелочной среде (кривые *3'* и *5'*), электропроводность растворов возрастала и почти достигала того значения, которое было зафиксировано в момент введения в реакционную смесь перекиси водорода. Эти участки кривых, по-видимому, соответствуют процессу распада перекисных ионов. В опыте, проведенном в присутствии щелочи, кроме этого, возможно, произошло повышение концентрации ионов гидроксила в результате распада промежуточных перекисных соединений, если, конечно, справедливо предположение, что промежуточные соединения, возникающие в щелочной среде, содержат в своем составе ионы гидрокисла.

Резкое падение электропроводности растворов в конце опытов (точки c_1, c_3, c_4, c_5) являются неизбежным следствием образования плохо растворимой соли $SrMoO_4$ после разрушения перекисных соединений. Исключением является кривая, соответствующая опыту, проведенному при $c_{HCl} = 0{,}008$ *M*. В этом случае в процессе реакции образуется, по-видимому, кислая соль, лучше растворимая, чем соль нормальная. Действительно, в конце этого опыта выпало значительно меньше осадка, чем в других опытах данной серии.

Таким образом, измерение электропроводности растворов в процессе изучения кинетики катализа является надежной опорой для большинства тех заключений, которые вытекают из анализа кинетических кривых с точки зрения теории промежуточных соединений в гомогенном катализе

Выводы

1. Исследовано газометрически и кондуктометрически влияние различных факторов на скорость каталитического разложения перекиси ворода в растворе при совместном действии молибдата натрия и хлорида онция. Изученный катализ является гомогенным и обратимым. Скорость кции уменьшается с увеличением концентрации ионов стронция и ионов дорода. Чем больше концентрация ионов гидроксила, тем отчетливей ражен максимум скорости и тем дальше он располагается от начала рдинат.

2. Электропроводность смеси вначале падет, затем в зависимости от р либо остается постоянной, либо возрастает, почти достигая своего первоначального значения, и в конце процесса падает. При $pH \leqslant 7$, $\partial x/\partial c_{H^+} = 0$, а при $pH > 7$ $\partial x/\partial c_{OH^-} > 0$.

3. Энергия активации E изменяется в пределах 17,7—20,6 *ккал* — в зависимости от pH и по мере хода процесса катализа. Характер изменения E, x и кинетических кривых приводит к предположению о возникновении в системе не менее трех промежуточных продуктов, различных по ставу и свойствам.

Московский энергетический институт

Поступила 12.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин, Ж. физ. химии, **30**, 889, 1956.
2. Г. В. Купинская и Е. А. Шилов, Тр. Ивановск. хим-технол. ин-та, Облгосиздат, Иваново, 1949; Е. А. Шилов и З. С. Степанова, Ж. физ. химии, **24**, 820, 1950; Е. А. Шилов, Ж. физ. химии, **27**, 1103, 1953.
3. Л. А. Николаев, Вестн. Моск. ун-та, **2**, 105, 1946; **1**, 71, 1947; **7**, 147, 1947; **10**, 169, 1948; **8**, 83, 1948; Л. А. Николаев, Докл. АН СССР, **55**, 335, 1947; Л. А. Николаев, Ж. физ. химии, **25**, 1427, 1951; **25**, 1437, 1951; **27**, 1992, 1953.
4. С. А. Балезин, Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина, **39**, 7, 1946.

FURTHER MATERIAL ON THE THEORY OF THE JOINT ACTION OF CATALYSTS IN SOLUTION

II. THE KINETICS OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE BY THE JOINT ACTION OF STRONTIUM AND MOLYBDENUM SALTS

V. A. Shcherbinin* and *G. A. Bogdanov (Moscow)

Summary

The kinetics of the H_2O_2 catalysis in solution under the joint action of Na_2MoO_4 and $SrCl_2$ have been studied gasometrically and by electrical conductivity measurements.

Strontium ions lower the catalytic activity of sodium molybdate; the greater the oncentration of strontium chloride, the less being the rate of reaction. The kinetic urves, of first order, have a maximum-minimum-maximum shape or a maximum only The reaction rate and the character of the curve depend on the pH, the maximum being he lower, the less the pH value. As the pH increases, the maxima become more definitely expressed and shift further from the origin.

The electrical conductivity of mixtures first falls then remains constant or first increases and then falls.

As the catalysis proceeds and the pH changes, the activation energy varies within the limits 17.7—20.6 *kg. cal.*

The complexity of the reaction observed is explained by the formation of at least three intermediates differing in composition and properties.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДНЫХ АТОМОВ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ. IV

В. Г. Плюснин и А. П. Лысенко

При алкилировании бензола *н*-бутиленом в присутствии фтористог водорода образуются бутилбензолы с числом алкильных групп не больш двух. Таким образом если допустить, что реакция алкилирования бензол *н*-бутиленом идет последовательно, то ее можно представить идущей п схеме:

$$\text{бензол} \xrightarrow{k_1} \text{монобутилбензол} \xrightarrow{k_2} \text{дибутилбензол},$$

где k_i — константа скорости реакции.

В предыдущих статьях [1, 2] было показано, что реакция замещени водородных атомов в бензольном ядре является последовательной реак цией первого порядка. В этих же статьях приводятся уравнения состав продуктов алкилирования, откуда следует, что для последовательной реак ции, идущей в две ступени, уравнения состава продуктов алкилировани представляются в следующем виде:

$$c_0 = ce^{-kt},$$

$$c_1 = c\left[\frac{1}{a_2-1}\,e^{-kt}\,\frac{1}{1-a_2}\,e^{-a_2kt}\right], \qquad (1)$$

$$c_2 = x_2 = c\left[1\,\frac{a_2}{(a_2-1)(a_3-1)}e^{-kt} - \frac{a_2}{(1-a_2)(a_3-a_2)}\,e^{-a_2kt} - \frac{a_2}{(1-a_3)(a_2-a_3)}\right]e^{-a_3kt},$$

где C_i — молярные проценты; $a = k_2/k_1$, $k = k_1$.

Для проверки применимости этих уравнений к случаю алкилирования бензола *н*-бутиленом и для установления соотношения констант скорости образования моно- и дибутилбензолов были использованы опытные данные, приведенные в табл. 1. Эти данные были получены при алкилирова-

Таблица 1

Состав продуктов алкилирования бензола *н*-бутиленом в весовых процентах (p_i) в зависимости от молярного соотношения *n*

Молярное соотношение *n*	Состав системы *			Баланс по олефину	
	p_0	p_1	p_2	исходя из *n*	по результатам разгонки
0,123	81,0	17,5	1,5	8,1	8,2
0,171	74,8	22,7	2,5	10,9	11,0
0,241	65,5	29,1	4,4	14,7	14,7
0,345	54,7	37,7	7,6	19,8	20,1
0,500	42,1	43,4	14,5	26,4	26,6
1,000	14,0	48,5	37,5	41,8	42,3
1,390	5,0	34,5	60,5	49,9	50,0

* Индекс при *p* указывает на число алкильных групп в бензольном ядре.

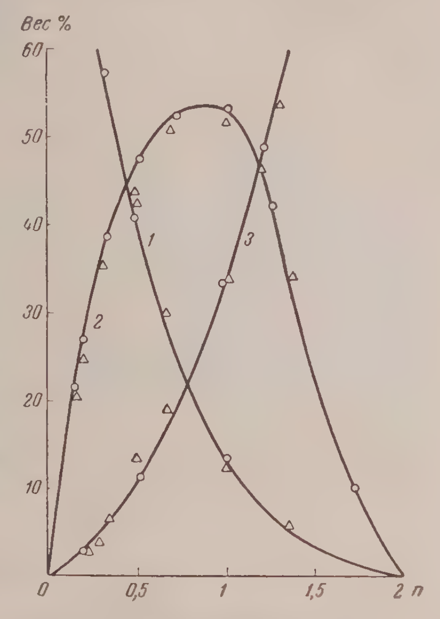
нии бензола *н*-бутиленом в присутствии фтористого водорода, методом, описанным в [2] при поступлении *н*-бутилена в реактор с постоянной ско-

стью, равной 98 *г н*-бутилена на 1 *л* бензола в час. Было установлено, т эта скорость является оптимальной и обеспечивающей максимальные ыхода бутилбензолов.

При разгонке продуктов алкилирования бензола *н*-бутиленом на ко-кке эффективностью в 28 теоретических тарелок были получены резко рченные площадки на кривых разгонки для бензола, моно- дибутилбензола. Выход промежуточных фракций колебался в пре-елах 1,5—2,5% и, как показали ледования, фракции состояли еимущественно из бензола или килбензола с более низкой темпе-атурой кипения.

Учитывая это, мы считали за со-ржание бензола в продуктах алки-рования фракцию 78—165°, за держание монобутилбензола — акцию 165—200°. Остаток выше 20° представлял собой дибутил-бнзол.

Насколько правильно было вы-бано такое деление продуктов ал-илирования, видно из табл. 1, где ссчитано количество олефина в еси, исходя из молярного соотно-ения *n* и по результатам разгонки одуктов алкилирования. Сравни-ая эти результаты, можно видеть, то расхождение между ними неве-ико и находится в пределах ошибки ксперимента.



Кривые зависимости весового состава продуктов алкилирования бензола *н*-бутиленом от молярного соотношения реагирующих компонентов *n* [рассчитано по уравнениям (2) и (3)]: *1* — бензол; *2* — моно-*втор*-бутилбензол; *3* — ди-*втор*-бутилбензол

С другой стороны, учитывая, что асхождение в балансе по олефину олеблется примерно в одних и тех е пределах, независимо от моляр-ого соотношения, можно считать, то заметной полимеризации *н*-бу-илена в процессе алкилирования не ыло. Следовательно, можно полагать также, что все количество израсхо-ованного олефина пошло на образование алкилбензолов. Такие условия лкилирования были названы нормальными, а выходы продуктов алки-ирования в нормальном процессе — теоретическими.

Исследования показали, что при алкилировании бензола *н*-бутиленом, ак и следовало ожидать, образуется моно-*втор*- и ди-*втор*-бутилбензолы. Методом окисления перманганатом и азотной кислотой было доказано, что ди-*втор*-бутилбензольная фракция содержит преимущественно пара-изо-ер с небольшим содержанием мета-изомера.

Как уже сообщалось [2], для нормальных условий алкилирования можно воспользоваться уравнениями (1) для установления соотношения констант скорости образования бутилбензолов. Определение постоянной *a* при различных молярных соотношениях дало величину, близкую к 0,5. При соотношении $a = 0{,}5$ уравнения состава представляются в виде:

$$c_0 = 100e^{-kt},$$

$$c_1 = 100\,(2e^{-0{,}5kt} - 2e^{-kt}), \qquad (2)$$

$$c_2 = 100\,(1 - 2e^{-0{,}5kt} + e^{-kt}).$$

Молярные соотношения n при различных значениях kt, определенн[ы] по уравнению (3), приводятся в табл. 2.

$$n = \frac{c_1 + 2c_2}{100} = 2 - 2e^{-0,5kt} \quad (3)$$

Таблица 2

kt	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	2,0	4,0	6,0
n	0,078	0,156	0,310	0,625	0,780	1,263	1,730	1,900

На рисунке представлены кривые изменения состава продуктов алки[-] лирования бензола *н*-бутиленом в весовых процентах в зависимости о[т] молярного соотношения n. На этом же рисунке нанесены точки по экспери[-] ментальным данным, приведенным в табл. 1. Как видно по расположени[ю] экспериментальных точек около теоретических кривых, сходимост[ь] хорошая.

Учитывая, что в рассматриваемом процессе весь *н*-бутилен расходо[-] вался только на образование моно- и ди-*втор*-бутилбензолов, полученно[е] соотношение между константами скорости характеризует реакционну[ю] способность бензола и моно-*втор*-бутилбензола. Из соотношения эти[х] констант следует, что бензол в два раза более реакционноспособен в реак[-] ции замещения водородного атома в бензольном ядре вторичной бутиль[-] ной группой, чем моно-*втор*-бутилбензол.

Выводы

1. Установлено соотношение между константами скорости образовани[я] вторичных бутилбензолов.

2. Даются уравнения, позволяющие установить состав продуктов ал[-] килирования бензола *н*-бутиленом в зависимости от молярного соотношени[я] *н*-бутилен-бензол.

Уральский филиал Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
20.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Плюснин и Н. М. Родигин. Ж. физ. химии, 31, 2066, 1957.
2. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко и Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, 31, 222[9], 1957.

CORRELATIONS IN THE ALKYL SUBSTITUTION OF HYDROGEN IN THE BENZENE RING

IV. THE RATIO BETWEEN THE CONSTANTS OF THE RATES OF FORMATION OF BUTYLBENZENES AND THE EQUATIONS FOR THE COMPOSITION OF THE PRODUCTS OF BENZENE ALKYLATION BY *n*-BUTYLENE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN FLUORIDE

V. G. Plusnin and *A. P. Lysenko* (*Sverdlovsk*)

Summary

The ratio between the rate constants of formation of butylbenzenes has been estab[-] lished.

Equations are presented permitting the composition of the products of alkylatio[n] of benzene by *n*-butylene to be calculated in relation to the molar ratio of *n*-butylen[e] benzene.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ОРТОБАРИЧЕСКИЕ ПЛОТНОСТИ СИСТЕМ ЖИДКОСТЬ — ПАР

С. Т. Боуден

Несколько лет назад нами было показано, что теплота испарения жидкости λ и поверхностное натяжение σ связаны соотношением

$$\lambda = k\sigma^m, \qquad (1)$$

где k и m—постоянные. Ту же зависимость недавно предложил Р.З. Магарил [2], причем он вычислил значения постоянных, пользуясь значениями для λ и σ при нескольких температурах. Нами применен более точный метод, в котором значения этих величин брались в температурном интервале 2°, приравнивались логарифмы обеих частей выражения (1), и к системе полученных таким образом уравнений применялся метод наименьших квадратов. В табл. 1 приведены вычисленные указанным способом значения k и m для девяти жидкостей, для которых известно σ вблизи критической точки. При вычислении использовались данные Международных критических таблиц.

Таблица 1

Вещество	k	m
Этиловый эфир	35,18	0,3196
Четыреххлористый углерод	18,29	0,3086
Бензол	36,57	0,3112
Хлорбензол	29,79	0,3067
Метилформиат	38,52	0,3427
Этилацетат	33,90	0,3308
Метиловый спирт	90,30	0,3621
Этиловый спирт	70,65	0,3661
Уксусная кислота	51,26	0,2147

Взяв для неассоциированных веществ среднее значение m, получаем общую зависимость

$$\lambda = k'\sigma^{5/16}. \qquad (2)$$

Применимость уравнения (1) к четыреххлористому углероду и этиловому спирту и уравнения (2) к этиловому эфиру показана в табл. 2.

Предложенное нами уравнение, описывающее изменение теплоты испарения с изменением разности ортобарической плотности [3], такое же, какое дано Р. З. Магарилом в виде

$$\lambda = C(d_0 - d)^n, \qquad (3)$$

где d_0 — плотность жидкости, d — плотность насыщенного пара, C и n — постоянные для данного вещества. Используя данные Международных критических таблиц, вышеописанным способом нами вычислены значения постоянных ряда жидкостей. Результаты вычисления даны в табл. 3.

Применимость уравнения (3) к типичной неассоциированной жидкости и к ассоциированному веществу показана в табл. 4.

Для неассоциированных жидкостей среднее значение n равно 1,237, т. е. приблизительно $^5/_4$, так что можно писать

$$\lambda = C_1 (d_0 - d)^{5/4}, \qquad (4)$$

где C — постоянная для данного вещества. Полезность этого уравнения при вычислении теплоты испарения показана на примере пентана (C_1 = 159,2), данные для которого приведены в табл. 5.

Таблица 2

T, °K	σ, *дин/см*	λ, *кал/г*	$\lambda_{выч}$, *кал/г*
	Четыреххлористый углерод		
273,16	29,49	51,9	52,0
353,16	19,62	46,0	45,8
373,16	17,27	44,2	44,1
393,16	14,98	42,1	42,2
413,16	22,76	39,9	40,1
433,16	10,60	38,0	37,9
453,16	8,53	35,4	35,4
473,16	6,55	32,6	32,7
493,16	4,67	29,5	29,4
513,16	2,93	25,6	25,5
533,16	1,36	20,1	20,1
	Этиловый спирт		
293,16	22,3	220,6	220,1
353,16	18,0	206,4	203,5
383,16	14,5	190,3	188,0
413,16	11,3	171,1	171,9
443,16	7,9	148,4	150,2
473,16	4,3	116,6	120,1
503,16	1,0	70,6	69,3
	Этиловый эфир $\lambda = 35,68\,\sigma^{5/16}$		
293,16	17,3	87,5	87,0
333,16	12,5	78,4	78,6
373,16	8,1	68,4	68,5
413,16	4,03	55,3	55,2
453,16	0,74	31,9	32,5

Таблица 3

Вещество	C	n	Вещество	C	n
н-Пентан	157,7	1,237	Этилформиат	114,1	1,28
Изопентан	151,4	1,241	*н*-Пропилформиат	107,7	1,22
н-Гексан	146,6	1,247	Метилацетат	115,3	1,26
Диизопропил	137,8	1,268	Этилацетат	109,6	1,26
н-Гептан	138,8	1,237	*н*-Пропилацетат	106,8	1,26
н-Октан	130,1	1,224	Метилпропионат	107,8	1,25
Диизобутил	118,0	1,195	Этилпропионат	104,1	1,24
Четыреххлористый углерод	29,0	1,177	Метилбутират	102,3	1,23
Бензол	121,2	1,205	Метилизобутират	100,7	1,27
Фторбензол	83,9	1,228	Четыреххлористое олово	13,2	1,23
Хлорбензол	77,1	1,228	Вода	562,5	1,19
Йодбензол	40,5	1,263	Метиловый спирт	393,6	1,38
Этиловый эфир	28,9	1,241	Этиловый спирт	314,2	1,42
Ацетон	127,7	1,174	*н*-Пропиловый спирт	266,4	1,60
Метилформиат	175,2	1,106	Уксусная кислота	108,8	1,03
Бромбензол	119,2	1,282			

Таблица 4

, °K	$d_0 - d$	λ, *кал/г*	$\lambda_{выч}$, *кал/г*	T, °K	$d_0 - d$	λ, *кал/г*	$\lambda_{выч}$, *кал/г*
	Хлорбензол				Вода		
73,16	1,1278	89,8	89,4	373,16	0,9578	537,5	534,5
.3,16	0,9680	73,4	74,1	393,16	0,9423	523,0	524,0
33,16	0,9412	71,3	71,6	413,16	0,9244	508,5	512,1
53,16	0,9122	69,0	68,9	433,16	0,9042	494,2	498,8
73,16	0,8804	65,8	65,9	453,16	0,8814	479,7	483,9
93,16	0,8458	62,9	62,8	473,16	0,8549	465,3	466,5
13,16	0,8058	59,5	59,1	493,16	0,8254	449,5	447,4
33,16	0,7599	55,2	55,0	513,16	0,7922	429,5	426,0
43,16	0,7342	52,6	52,7	533,16	0,7553	402,5	402,4
				543,16	0,7369	390,3	390,3

Преобразуя уравнение (4) в

$$\frac{\lambda^{4/5}}{d_0 - d} = C_1$$

умножая обе стороны на значение молекулярного веса M, получаем

$$\frac{M\lambda^{4/5}}{d_0 - d} = MC_1 = L, \tag{5}$$

*г*е L — величина, которую можно назвать лиопарахором. Подобно *п*арахору [4], L является аддитивной величиной, и ее значение можно *в*ычислить из следующих атомных и структурных констант:

C	1193,6	Bi	217,2	O (сложный эфир)	903,6
H	844,8	J	—17,2	Разветвленная C цепь	132,7
N	112,7	O (эфир)	178,3	Связи бензольного кольца	5788,6
Cl	873,9	O (кетон)	2092,1	Циклогексановое кольцо	1166,1

Сегден [5] показал, что для неассоциированных веществ

$$d_0 - d = d_1 (1 - T/T_c)^{3/10},$$

*г*е T — температура °K, T_c — критическая температура и d_1 — постоянная для данного вещества. При нормальной точке кипения T_b плотностью пара можно пренебречь по сравнению с плотностью жидкости, так что

$$(d_0)_b = d_1 \left(1 - \frac{T_b}{T_c}\right)^{3/10}$$

$$d_0 - d = (d_0)_b \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b}\right)^{3/10}. \tag{6}$$

Ранее мы показали [6], что

$$T_c = 3PT_b/4V_b,$$

где V_b — молярный объем жидкости при точке кипения и P — парахор, значение которого дается выражением $M\sigma^{1/4}/(d_0 - d)$.

Таблица 5

T, °K	$d_0 - d$	λ, *кал/г*	$\lambda_{выч}$, *кал/г*
273,16	0,6446	93,4	92,0
313,16	0,6028	84,3	84,6
333,16	0,5790	80,1	80,4
353,16	0,5523	75,3	75,8
373,16	0,5214	69,9	70,5
393,16	0,4857	64,5	64,6
413,16	0,4401	56,6	57,1
433,16	0,3803	47,4	47,5
453,16	0,2932	35,0	34,4

Заменяя T_c в уравнении (6), получаем

$$d_0 - d = (d_0)_b \left(\frac{3PT_b - 4V_bT}{3PT_b - 4V_bT_b}\right)^{3/10},$$

и так как $V_b = M/(d_0)_b$, уравнение (5) превращается

$$\lambda = \left(\frac{L}{V_b}\right)^{5/4} \left(\frac{3PT_b - 4V_bT}{3PT_b - 4V_bT_b}\right)^{3/8}. \quad (7)$$

Поскольку P и V_b являются аддитивными величинами, можно вычислить теплоту испарения для любой температуры из соответствующих атомных и структурных констант.

При точке кипения жидкости теплота испарения определяется уравнением

$$\lambda_b = \left(\frac{L}{V_b}\right)^{5/4}. \quad (8)$$

Значения λ_b, приведенные в табл. 6, были получены из уравнения (8) причем использовались теоретически вычисленные значения лиопарахоров и экспериментальные значения V_b.

Таблица 6

Вещество	L	V_b	λ_b	λ_b выч
н-Пентан	4170	118,2	85,47	85,98
н-Октан	5660	187,8	70,80	70,62
Ч:тыреххлористый углерод	2300	104,1	46,43	47,9
Этилацетат	3790	106,8	86,25	86,66
Бензол	3700	95,9	94,87	96,16
Этилбензол	4690	137,6	81,16	82,40
м-Ксилен	4690	138,0	81,87	82,06
Фторбензол	3380	101,8	79,30	79,69
Йодбензол	2830	130,3	46,31	46,89
Четыреххлористое олово	2060	131,6	30,90	31,15

Хотя уравнение (7) можно использовать для вычисления теплоты испарения при различных температурах, более точные значения получаются из уравнения

$$\lambda = \frac{\Delta S_b T_b}{M} \left(\frac{3PT_b - 4V_bT}{3PT_b - 4V_bT_b}\right)^{3/8}, \quad (9)$$

где ΔS_b — энтропия испарения (постоянная Трутона) при точке кипения [7].

Выводы

1. Уравнения, предложенные Р. З. Магарилом для установления зависимости между теплотой испарения жидкости и ее поверхностным натяжением и плотностью, были опубликованы ранее и для неассоциированных жидкостей могут быть даны в общем виде.

2. Применяя общее уравнение зависимости температуры испарения от разности ортобарических плотностей, можно получить выражение для лиопарахора, являющегося аддитивной величиной.

3. Теплоту испарения можно определить из данных по лиопарахору, парахору и молярному объему при точке кипения, причем каждую из величин можно вычислить, суммируя соответствующие атомные и структурные константы.

Университетский колледж
Кардиф

Поступила
15.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Jones and S. T. Bowden, Philos. Mag., **37**, 480, 1946.
2. Р. З. Магарил, Ж. физ. химии, **29**, 1301, 1955.
3. S. T. Bowden and W. J. Jones, Philos. Mag., **34**, 155, 1948.
4. S. Sugden, J. Chem. Soc., **125**, 1177, 1924.
5. S. Sugden, J. Chem. Soc., 1780, 1937.
6. S. T. Bowden, Nature, **174**, 613, 1954.
7. S. T. Bowden, J. Chem. Phys., **23**, 2454, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

ОБ УЧАСТИИ СОЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРОДОЛЖЕНИЯ ЦЕПИ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Е. Т. Денисов

Изучение катализа солями металлов в процессах окисления угле-…дородов представляет существенный научный интерес. За последние …ды опубликован ряд работ, в которых обсуждаются возможные механизмы …тализа солями металлов и органических кислот в процессах окисления …леводородов [1—7]. Сложность самого вопроса и недостаточность имею-…гося экспериментального материала обуславливают известный произ-…л, который допускается при трактовке экспериментального материала …зличными авторами. Однако несмотря на различие точек зрения в этом …просе, существующие представления о катализе солями металлов при …ислении углеводородов сводятся к тому, что такого рода катализаторы …еспечивают тем или иным путем высокую скорость зарождения цепей.

Экспериментальные данные, полученные при изучении каталитиче-…ого окисления циклогексана [6], привели к новому весьма интересному …теоретической точки зрения выводу об участии такого рода катализа-…ров не только в процессах зарождения и гибели реакционных цепей, … и в процессах продолжения цепей. В настоящей работе на основе те-…рии цепных реакций с вырожденными разветвлениями рассматриваются …акты, указывающие на возможность такого рода реакций, и обсужда-…ется новые экспериментальные данные, доказывающие правильность …акого рода представлений.

Из имеющегося экспериментального материала по каталитическому окислению …леводородов хорошо известно, что многие солевые катализаторы заметно снижают …нцентрацию гидроперекисей при реакции окисления. Обычно это объясняют быстрым …спадом гидроперекисей под действием катализатора. Однако анализ этого предпо-…жения на основе представлений о цепном характере процессов окисления угле-…дородов и сопоставление выводов с экспериментальными данными доказывают не-…равильность подобного объяснения. В этом можно убедиться, рассмотрев следую-…ую распространенную схему катализированного окисления углеводородов. Разви-…е цепи происходит в результате чередования следующих двух реакций:

$$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot; \qquad (1)$$

$$RO_2\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot. \qquad (2)$$

В присутствии достаточного количества растворенного кислорода скорость про-…есса определяется скоростью реакции (2). Появление новых свободных радикалов …роисходит в основном за счет распада гидроперекиси под действием катализатора:

$$ROOH + M \rightarrow RO + MOH. \qquad (3)$$

Обрыв цепей происходит в результате рекомбинации свободных радикалов

$$RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow ROOR + O_2. \qquad (4)$$

…ущественной для дальнейшего рассмотрения особенностью данной схемы является …о, что все радикалы $ROO\cdot$ превращаются в гидроперекись (за исключением рекомби-…ирующих радикалов), а единственной реакцией расходования гидроперекиси являет-…я реакция (3). Расчет по этой схеме при условии стационарности концентрации сво-…одных радикалов приводит к следующему выражению для величины максимальной …онцентрации гидроперекиси в реакции окисления

$$[ROOH]_{макс} = \frac{k_2^2 [RH]^2}{k_3 k_4 [M]}.$$

Это выражение согласуется с экспериментальными данными по зависимости максимальной концентрации гидроперекиси от концентрации введенного солевого катализатора, но приведенная выше схема противоречит другим экспериментальным факта[м].

Во-первых, согласно этой схеме, начиная с момента достижения максимальн[ой] концентрации гидроперекиси, реакция из цепной превращается в радикальную, т[ак] как скорость реакции продолжения цепи $k_2[RH][RO_2^{\cdot}]$ делается равной скорости р[е]акции зарождения свободных радикалов $k_3[ROOH][M]$, что противоречит экспер[и]ментальным данным, в частности результатам опытов по ингибированию развившей[ся] реакции катализированного окисления циклогексана [8].

Во-вторых, максимальная скорость поглощения кислорода по этой схеме не з[а]висит от катализатора, его концентрации и равна максимальной скорости поглощен[ия] кислорода в некатализированном окислении:

$$\left(-\frac{d[O_2]}{dt}\right)_{\substack{\text{макс}\\ \text{кат}}} = \left(-\frac{d[O_2]}{dt}\right)_{\substack{\text{макс}\\ \text{некат}}} = \frac{k_2^2[RH]^2}{k_4}.$$

На самом деле максимальная скорость поглощения кислорода в каталитическом ок[ис]лении выше, чем при отсутствии катализа, и зависит от катализатора и его концен[т]рации [2,3].

Серьезным упущением изложенной выше схемы является то, что он[а] не учитывает реакции свободных радикалов с молекулами гидроперекиси, т. е. не учитывает цепного механизма распада гидроперекиси в условия[х] реакции окисления. Есть все основания полагать, что в условиях окисле[ния] углеводородов распад гидроперекиси протекает в основном цепны[м] путем. Следовательно, изложенную выше схему необходимо дополнит[ь] реакцией свободных радикалов с гидроперекисью. Пусть констант[а] скорости этой реакции будет k_5. Тогда для скорости накопления гидропе[р]екиси получается уравнение:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = (k_2[RH] - k_5[ROOH])[RO_2\cdot],$$

откуда для максимальной концентрации гидроперекиси получается выражение

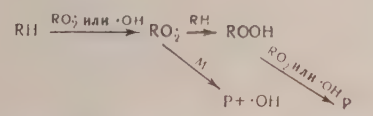
$$[ROOH]_{\text{макс}} = \frac{k_2[RH]}{k_5}.$$

Согласно такой схеме максимальная скорость окисления тем больше, чем больше концентрация катализатора, и реакция все время носит цепной характер. Но максимальная концентрация гидроперекиси по такой схеме не зависит от катализатора и его концентрации. Таким образом, эта схема также не объясняет всех имеющихся экспериментальных данных.

В основе рассмотренных выше схем лежит предположение об участии катализатора только в реакции инициирования цепей. Рассмотрение любых других схем, в которых катализатор принимает участие только в процессах инициирования и обрыва цепей, а гидроперекись образуется и расходуется цепным путем, приводит к аналогичным выводам. При изучении катализированного стеаратом кобальта окисления циклогексана нами были получены факты, указывающие на участие солевого катализатора в процессе продолжения цепи. Об этом говорит факт непосредственного влияния солей кобальта на соотношение концентраций образующихся при окислении циклогексана кетона и спирта [6].

При окислении циклогексана в автоклаве без солей кобальта концентрация циклогексанона в ходе опыта примерно в два раза больше концентрации циклогексанола [6]. В опытах с солями кобальта при той же температуре концентрация спирта, наоборот, больше концентрации кетона. Изменение соотношения концентраций спирта и кетона в присутствии катализатора нельзя объяснить иным распадом гидроперекиси в присутствии катализатора, так как гидроперекись циклогексила распа-

дется поровну на кетон и спирт как в присутствии катализатора — сте-
ата кобальта, так и без него. Из опытов по ингибированию развившей-
реакции каталитического окисления циклогексана известно, что кетон
спирт образуются и расходуются в реакции цепным путем. Поэтому
посредственное влияние катализатора на соотношение скоростей нако-
ения этих продуктов можно объяснить участием катализатора в реакции
одолжения цепи. Участие катализатора в реакции продолжения цепи
ключается, по-видимому, во взаимодействии катализатора со свободны-
м радикалами, ведущими окисление, с образованием иных свободных
дикалов. Поскольку при окислении углеводородов ведущим радикалом
ляется радикал ROO·, можно допустить взаимодействие катализа-
тра с этим радикалом с образованием в результате такой реакции другого
дикала, например OH, и молекулярных продуктов, отличных от гидро-
рекиси, например кетона или спирта. Рассмотрим цепную схему окис-
ния углеводорода, дополненную такого рода реакцией:



По такой схеме молекула углеводорода, прореагировав со свободным
дикалом, превращается в радикал ROO·. Часть радикалов ROO· ре-
ирует с углеводородом, превращаясь в гидроперекись, часть реагирует
катализатором, образуя продукт P (кетон + спирт) и радикал·OH (или
юбой другой радикал, отличный от ROO·). Гидроперекись цепным путем
евращается в продукт P. Зарождение цепей происходит в результате
акции гидроперекиси с катализатором, обрыв цепей квадратичный.
арактерной чертой такой схемы является полноправное участие в про-
ессе продолжения цепи наряду с радикалом ROO· другого радикала
апример, OH). Обозначим через k_2' константу скорости реакции радикала
OH с углеводородом, через k_6 константу скорости реакции радикала
OO· с катализатором. Для простоты расчета допустим, что радикалы
OH реагируют с гидроперекисью и рекомбинируют так же, как радикалы
OO·. Суммарная концентрация свободных радикалов равна:

$$n = [RO_2\cdot] + [OH] = \sqrt{\frac{k_3[M][ROOH]}{k_4}}\,.$$

ри достаточно длинных цепях и стационарном режиме реакции можно
ренебречь скоростью обрыва и зарождения цепей по сравнению со ско-
остью реакции продолжения цепи. В этом случае радикалы ROO· будут
оявляться со скоростью k_2' [RH] [OH], а исчезать со скоростью
k_6 [M] [$RO_2^{\cdot}$]. При стационарном режиме реакции эти скорости равны,
ткуда

$$[RO_2\cdot] = \frac{k_2'[RH]}{k_6[M]}[OH] \text{ или } [RO_2\cdot] = \frac{k_2'[RH]}{k_2'[RH] + k_6[M]}\,n.$$

Из этой схемы получается следующее уравнение для скорости накопления
гидроперекиси:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RH][RO_2\cdot] - k_5[ROOH]\,n = \left(\frac{k_2k_2'[RH]^2}{k_6[M] + k_2'[RH]} - k_5[ROOH]\right)n,$$

откуда

$$[ROOH]_{\text{макс}} = \frac{k_2}{k_5}\,\frac{k_2'[RH]^2}{k_2'[RH] + k_6[M]}\,.$$

Из выражения для максимальной концентрации гидроперекиси видно что с увеличением концентрации катализатора концентрация гидроперекиси должна уменьшаться. При этом процесс все время остается цепным и максимальная скорость поглощения кислорода зависит от катализатора и его концентрации

$$\left(-\frac{d\,[O_2]}{dt}\right)_{\text{макс}} = k_2\,[RH]\sqrt{\frac{k_2 k_2' k_3\,[RH]^2\,[M]}{k_4 k_5\,(k_2'\,[RH] + k_6\,[M])}}.$$

Таким образом цепная схема окисления углеводорода, включающая предположение об участии катализатора в процессе продолжения цепи, позволяет наиболее полно объяснить имеющиеся факты по каталитическому окислению углеводородов. Поэтому весьма интересным представляется вопрос об экспериментальной проверке этого предположения. Согласно этому предположению в присутствии катализатора окисляющийся углеводород частично превращается в молекулярные продукты, отличные от гидроперекиси (в кетон и спирт). Следовательно, подтверждением настоящей схемы может служить факт непосредственного образования кетона или спирта из углеводорода параллельно с образованием гидроперекиси при окислении углеводорода в присутствии катализатора.

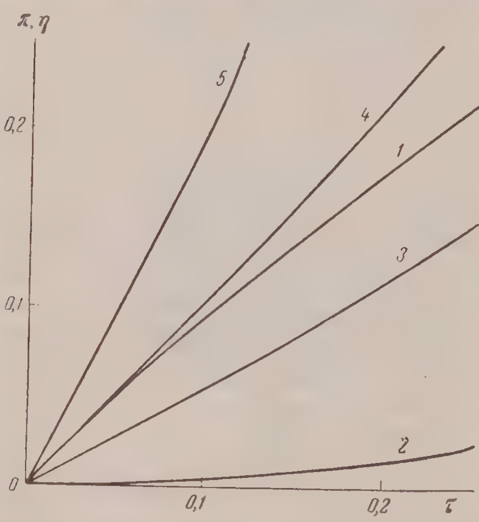


Рис. 1. Кривые π и η, рассчитанные по следующим формулам: *1* — $\pi = d - e^{-\tau}$; *2* — $\eta = \tau + e^{-\tau} - 1$; *3* — $\eta = \frac{3}{2}\tau + e^{-\tau} - 1$; *4* — $\eta = 2\tau + e^{-\tau} - 1$; *5* — $\eta = 3\tau + e^{-\tau} - 1$

Наиболее простым и доступным приемом, позволяющим ответить на этот вопрос, является изучение кинетики накопления гидроперекиси, кетона и спирта в начальный период каталитического окисления углеводорода при невысокой температуре. В начальный период окисления углеводорода скорости образования промежуточных молекулярных продуктов намного больше скорости их расходования, и при невысокой температуре расходованием этих продуктов можно пренебречь. Рассмотрим кинетику образования гидроперекиси и продукта Р (суммарная концентрация кетона и спирта) в начальный период окисления при образовании продукта Р исключительно из гидроперекиси и при его образовании как из гидроперекиси, так и непосредственно из углеводорода. Допустим, что в реакции окисления углеводорода с самого начала существует постоянная скорость зарождения цепей w_0. Тогда для скорости накопления гидроперекиси получается уравнение:

$$\frac{d\,[ROOH]}{dt} = (k_2\,[RH] - k_5\,[ROOH])\sqrt{\frac{w_0}{k_4}},$$

а для скорости образования продукта Р путем распада гидроперекиси уравнение:

$$\frac{d\,[P]}{dt} = k_5\,[ROOH]\sqrt{\frac{w_0}{k_4}}.$$

сле введения безразмерных переменных:

$$\pi = \frac{[ROOH]}{[ROOH]_{макс}}; \qquad [ROOH]_{макс} = \frac{k_2[RH]}{k_5};$$

$$\tau = k_5 \sqrt{\frac{w_0}{k_4}} [ROOH]_{макс} t, \qquad \eta = \frac{[P]}{[ROOH]_{макс}}$$

лучаются уравнения

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 1 - \pi, \qquad \frac{d\eta}{d\tau} = \pi,$$

куда

$$\pi = 1 - e^{-\tau}, \qquad \eta = \tau + e^{-\tau} - 1.$$

На рис. 1 показан ход кривых π и η (кривые *1* и *2*), рассчитанный этим формулам для начального периода реакции. Отчетливо видно, о в начале реакции концентрация продуктов распада гидроперекиси раздо меньше концентрации самой гидроперекиси, а кинетика их обзования имеет автокаталитический вид.

Если в присутствии солевого катализатора часть радикалов ROO· евращается в продукт P, минуя стадию образования гидроперекиси, для скорости образования продукта P получается следующее уравние:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_6[M][RO_2\cdot] + k_5[ROOH]n = \left(\frac{k_2' k_6 [M][RH]}{k_6[M] + k_2'[RH]} + k_5[ROOH]\right)\sqrt{\frac{w_0}{k_4}}$$

и в безразмерных переменных

$$\frac{d\eta}{d\tau} = a + \pi,$$

ге

$$a = \frac{k_6 k_2' [M][RH]}{k_5 [ROOH]_{макс}(k_6[M] + k_2'[RH])}.$$

сле интегрирования получается

$$\eta = (a+1)\tau + e^{-\tau} - 1.$$

а рис. 1 показаны кривые η для различных значений a. Как видно из сунка, при не слишком малых значениях a кривые как π, так и η предавляют собой вначале прямые линии. При $a > 1$ концентрация P с самого чала реакции больше концентрации гидроперекиси. Для эксперименльной проверки предположения о параллельном образовании гидрорекиси и кетона или спирта в каталитическом окислении углеводорода ла изучена кинетика начального периода окисления циклогексана в исутствии различных солевых катализаторов (стеаратов железа, ниля, кадмия).

Окисление проводилось на автоклавной установке, предназначенной я изучения кинетики жидкофазных реакций [9], при 110° и давлении *атм.* Равномолекулярная смесь азота и кислорода пропускалась через токлав, содержащий 200 *мл* циклогексана, со скоростью 15 *л/час*. По ду опыта отбирались пробы и анализировались на содержание гидрорекиси (йодометрически), кетона (при помощи 2,4-динитрофенилгидрана на спектрофотометре) [10] и спирта (алкилнитритным методом) 1]. На рис. 2—4 показаны кинетические кривые образования этих одуктов реакции при окислении с различными катализаторами.

Во всех трех случаях обращает на себя внимание прямолинейны ход кинетических кривых образования всех трех продуктов и тот факт что сумма концентраций спирта и кетона с самого начала реакции больш концентрации гидроперекиси. Прямолинейность кинетических кривы говорит о высокой постоянной скорости зарождения цепей в присутстви катализатора. Простое сопоставление рассчитанных кривых (рис. 1 с экспериментальными кривыми (рис. 2—4) убедительно говорит о парал лельном образовании кетона, спирта и гидроперекиси в присутстви солевых катализаторов. Следует отметить, что соотношение между концентрациями этих трех продуктов реакции меняется от одного ката лизатора к другому, как это видно из следующей таблицы.

Процентный состав продуктов окисления в начальный период окисления циклогексана с разными катализаторами

Катализатор	Концентрация, мол. %	Гидроперекись, %	Спирт, %	Кетон, %
st_3Fe	0,018	29	55	16
st_2Ni	0,024	32	34	34
st_2Cd	0,011	55	28	17

Таким образом, изложенные в настоящей статье факты говорят о параллельном образовании кетона, спирта и гидроперекиси при окислени углеводорода в присутствии солевых катализаторов. С точки зрения совре менных представлений о цепном механизме окисления углеводородов

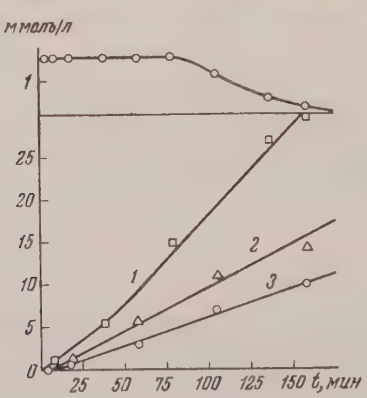


Рис. 2. Окисление циклогексана с 0,018 мол.% стеарата железа при 110°: *1* — HROH; *2* — HROOH; *3* — RO. Вверху показана кинетика трехвалентного железа в этом опыте

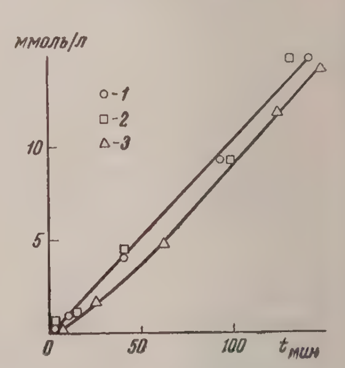


Рис. 3. Кинетические кривые образования продуктов окисления циклогексана при окислении с 0,024 мол.% стеарата никеля при 110°: *1* — кетон; *2* — спирт; *3* — перекись

это указывает на превращение значительной доли радикалов ROO· присутствии солевых катализаторов в кетон и спирт. Следовательно, со левые катализаторы принимают участие в реакции продолжения цеп и именно таким образом воздействуют на состав продуктов окислени Положение об участии катализатора в реакции продолжения цепи пред ставляет наряду с научным известный практический интерес, так ка открывает принципиальную возможность регулирования состава продукто окисления путем подбора различных катализаторов.

В настоящее время нет экспериментальных данных, на основе которых кно было бы делать предположения об элементарном механизме взаимодействия катализатора с радикалом ROO· с образованием молекулярного одукта и другого радикала. Однако д общих соображений говорит о реальй возможности такого рода процессов. вестно, например, что большинство созых катализаторов в виде стеаратов и солей других органических кислот тонны к комплексообразованию с порными молекулами в углеводородных створах. Вполне возможно комплексоразование между радикалом ROO·, обдающим повышенной реакционной спобностью, и молекулой катализатора. кое комплексообразование может спобствовать превращению радикала ROO· кетон или спирт, минуя стадию образвания гидроперекиси.

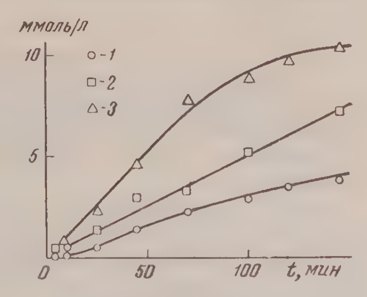


Рис. 4. Кинетические кривые образования продуктов окисления циклогексана при 110° с 0,011 мол.% стеарата кадмия: 1 — кетон; 2 — спирт; 3 — перекись

Соли с катионами, обладающими нечетным электроном, должны осонно активно реагировать со свободными радикалами. С этим выводом гласуются экспериментальные данные по окислению циклогексана со еаратами кобальта и марганца, обладающими в двухвалентном состоя- и нечетным электроном. В присутствии этих катализаторов количества разующейся в начале реакции гидроперекиси особенно низки.

Выводы

1. Рассмотрение экспериментальных фактов по каталитическому ислению углеводородов с солями металлов в качестве катализаторов основе цепной теории приводит к выводу об участии солевого катализтора в реакции продолжения цепи путем его взаимодействия с радикам ROO·. В результате такого взаимодействия образуется другой радикал молекулярный продукт, отличный от гидроперекиси.

2. Кинетические кривые накопления гидроперекиси циклогексила, иклогексанона и циклогексанола в начальный период окисления циклоксана при температуре 110° указывают на параллельное образование их трех продуктов окисления циклогексана в присутствии солевых тализаторов, что подтверждает вывод о взаимодействии катализатора радикалом ROO· с образованием нового радикала, спирта и кетона.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

. A. Robertson, W. A. Waters, Trans. Faraday Soc., 42, 201, 1946.
. J. P. Wibaut, A. Strong, Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., B. 54, 102, 229, 1951; 55, 207, 1952; 56, 340, 1953.
. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Уч. зап. Белорусск. ун-та, вып. 20, 3, 1954; вып. 24, 3, 1955.
. A. E. Woodword, K. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6189, 1953.
. R. Lombard, A. Kohler, Bull. Soc. chim., 21, 639, 1954.
. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 2327, 1956.
. Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 665, 1956.
. Е. Т. Денисов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1956.
. И. В. Березин, А. А. Емелин, А. А. Константинов, АНХ, № 6, 15, 1954.
. G. R. Lappin, L. C. Clark, Analyt. Chem., 23, 541, 1951.
. С. А. Щукарев, С. Н. Андреев, И. А. Островская, Ж. анал. химии, 9, 354, 1954.

ON THE PARTICIPATION OF SALT CATALYSTS IN THE PROPAGATION REACTION OF THE LIQUID PHASE HYDROCARBON OXIDATION

E. T. Denisov (Moscow)

Summary

A consideration of the experimental facts concerning the metallic salt catalyze oxidation of hydrocarbons in the light of the chain theory leads to the conclusion tha the salt catalyst takes part in the chain propagation by interacting with the ROO radical As a result a new radical is formed as well as a molecular product differing from hydroperoxides.

The kinetic curves for the accumulation of cyclohexylhydroperoxide, cyclohexanon and cyclohexanol in the initial period of oxidation of cyclohexane at 110° indicates concurrent formation of the three products in the presence of salt catalysts, confirmin the conclusion as to the reaction of the catalyst with the ROO radical to form a nev radical, alcohol and ketone.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СЕЛЕНАТА ТАЛЛИЯ

Н. М. Селиванова

Наиболее надежные данные по растворимости селенатов в воде между 0 и 100°С получены для селената таллия. Результаты, полученные различными авторами [1, 2], хорошо согласуются между собой. Они могут служить надежной основой для некоторых расчетов, составляющих предмет настоящего сообщения.

Так, данные по растворимости селената таллия дают возможность рассчитать теплоты растворения этой соли. Следует отметить, что селенат таллия в термодинамическом отношении совершенно не изучен, и непосредственные калориметрические измерения величин теплот осаждения и теплот растворения для этой соли затруднительны, так как она обладает средней растворимостью.

Известно, что вычисление теплот растворения веществ по данным растворимости их при различных температурах основано на применении приближенного уравнения, полученного рядом авторов при некоторых допущениях [3—6]. В применении к солям это приближенное уравнение имеет вид:

$$\frac{d \ln m}{dT} = \frac{\lambda}{nRT^2},$$

где T — абсолютная температура, m — растворимость в молях на 1000 *г* воды, λ — последняя (дифференциальная) теплота растворения, n — число ионов, образующихся из молекулы соли.

По характеру лежащих в основе его допущений уравнение применимо количественно лишь к очень мало растворимым солям. Для этих солей можно принять, что $\lambda = L$ (где L — интегральная теплота растворения при концентрации, отвечающей насыщению) и можно пренебречь разницей между моляльностью и молярностью раствора. Одной из форм приведенного уравнения является выражение:

$$\lambda = \frac{RT^2 d \ln La}{dT},$$

где La — произведение активных концентраций ионов в насыщенном растворе. Это уравнение применимо для солей, обладающих средней растворимостью* и в интегральной форме оно было использовано для вычисления теплоты растворения селената таллия.

Расчет величины λ проводился по следующей формуле:

$$\lg La_2 - \lg La_1 = \frac{\lambda}{R \cdot 2{,}3} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

Необходимые для проведения расчетов приближенные значения коэффициентов активности насыщенных растворов селената таллия γ интерполировались из данных для солей типа Me_2SO_4, приведенных в монографии Харнеда и Оуэна [7].

Интерполирование производилось графическим путем с построением кривой зависимости значений средних ионных коэффициентов активности $\pm\gamma$ от моляльности раствора. При помощи полученных величин вычислены значения произведений активности селената таллия в интервалах температур от 10 до 40°, а также теплоты растворения этой соли через каждые 5 или 10°; результаты представлены ниже в таблице.

* В настоящее время строго термодинамически выведены также уравнения для вычисления теплот растворения хорошо растворимых веществ [8].

Произведение активностей и теплоты растворения селената таллия

t, °C	$C_{Tl_2SeO_4}$, моль/1000 г H_2O (по выравненной кривой растворимости)	Lp	γ	lg La	Теплота растворения, *ккал/мол*
10	0,0390	$2{,}37 \cdot 10^{-4}$	0,552	$\bar{5},6005$	10,165
20	0,0500	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	0,529	$\bar{5},8693$	
25	0,0570	$7{,}41 \cdot 10^{-4}$	0,514	$\bar{4},0027$	10,602
30	0,0645	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$	0,499	$\bar{4},1237$	10,704
40	0,0800	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$	0,472	$\bar{4},3331$	9,600
				Среднее	$10{,}300 \pm 0{,}70$

В связи с незначительной растворимостью селената таллия дифференциальная и интегральная теплоты растворения этой соли не могут существенно различаться. Поэтому без особой погрешности можно принять, что интегральная теплота растворения в воде селената таллия с получением очень разбавленного раствора при стандартных условиях составляет $10{,}30 \pm 0{,}70$ *ккал/моль*.

Из таблицы также видно, что при 25° произведение растворимости селената таллия $Lp = [Tl^+]^2 [SeO_4^{2-}] = 7{,}41 \cdot 10^{-4}$ и произведение активности $La = \gamma^3 Lp = 1{,}01 \cdot 10^{-4}$, откуда изменение свободной энергии для реакции:

$$2Tl^+ + SeO_4^{2-} = Tl_2SeO_{4_{тв}}, \qquad (1$$

$$\Delta F = RT \ln La = -5948 \text{ кал/моль}.$$

Для дальнейших вычислений были использованы данные для ионов таллия и селенат-иона в воде, приведенные в последней сводке термодинамических констант [9], которые совпадают с величинами, рекомендуемыми для этих же ионов Латимером [10]. Используя приведенные в указанных сводках значения для теплот образования водных ионов Tl^+_{aq} (1,38 *ккал*) и SeO^{2-}_{4aq} ($-45{,}3$ *ккал*), получаем для теплоты образования из элементов в бесконечно разбавленном растворе $Tl_2SeO_{4aq\infty} = -142{,}54$ *ккал/моль*. Сочетание этой величины с полученной выше величиной теплоты растворения селената таллия дает для образования кристаллической соли из элементов:

$$Tl_2SeO_{4_{тв}} \ \Delta H_{298} = -152{,}84 \text{ ккал/моль}.$$

Изменение свободной энергии (ΔF_{298}) в процессе:

$$2Tl_{тв} + Se_{тв} + 2O_2 = Tl_2SeO_{4_{тв}}, \qquad (2$$

было найдено из значений свободных энергий образования водного иона таллия ($-7{,}755$ *ккал*), водного селенат-иона ($-105{,}42$ *ккал*) и вычисленной выше величины изменения свободной энергии образования кристаллической соли из водных ионов (-5948 *кал*); оно оказалось равным

$$\Delta F_{298} = -126{,}88 \text{ ккал/моль}.$$

В заключение выражаю признательность проф. А. Ф. Капустинскому за критический просмотр данной работы.

Выводы

1. Из данных растворимости вычислены теплота растворения селената ллия в воде (10,30±0,70 *ккал/моль*) и величина изменения свободной ергии при образовании этой соли из водных ионов (—5,95 *ккал/моль*) при ндартных условиях.

2. Теплота образования кристаллического селената таллия из элемен- в и изменение свободной энергии в этом же процессе соответственно вны ΔH_{298} = —152,84 *ккал/моль*; ΔF_{298} = —126,88 *ккал/моль*.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
21.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

A. E. H. Tutton, Proc. Roy. Soc. (Lond.), **A79**, 351, 1907.
R. Th. Glauser, Z. anorgan. u. algem. Chem., **66**, 437, 1910.
H. Le Châtelier, C. r., **100**, 50, 1885; Изв. ИФХА, **1**, 245, 1919.
H. W. Rozeboom, Z. phys. Chem., **4**, 31, 1889.
J. H. vant Hoff, Arch. neerl., **20**, 53, 1886.
J. Schröder, Z. phys. Chem., **11**, 449, 1893.
Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, перевод под ред. А. Ф. Капустинского, ИИЛ, М., 1952.
М. М. Шахпаронов, Ж. физ. химии, **27**, 111, 1953; Е. Познер, Ж. физ. химии, **20**, 213, 1946; A. T. Williamson, Trans. Faraday. Soc., **40**, 421, 1944.
F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Iaffe, Selected Values of Chemical Thermodinamic Properties, Washington, 1952.
В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах; перевод под ред. К. А. Астахова, ИИЛ, М. 1954.

SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THALLIUM SELENATE

***N. M. Selivanova** (Moscow)*

Summary

The heat of dissolution of Tl_2SeO_4 in water (10.30 ±0.70 *kg. cal./mole*) and the free ergy of formation of this salt from aqueous ions (—5.95 *kg. cal./mole*) under standard nditions have been calculated from data on its solubility.

With the aid of the results obtained other thermodynamic properties of thallium enate have been calculated. The heat of formation of crystalline Tl_2SeO_4 from the ments and the change in free energy of this process are respectively ΔH_{298} = —152.84 *kg.cal./mole*; ΔF_{298}=—126.88 *kg. cal./mole.*

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОБРАТИМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Б. П. Никольский и В. В. Пальчевский

Окислительный потенциал органических обратимых окислительно-в становительных систем в большинстве случаев сложным образом зави от активности ионов водорода в растворе. Указанное свойство обусловл тем, что окисленная и восстановленная формы вещества способны к п соединению или отщеплению иона водорода (или гидроксила).

В начале 20-х годов почти одновременно появилось несколько исследований 3], положивших начало широкому количественному изучению органических оки тельно-восстановительных систем. Тогда же Конантом, Каном, Физером и Курцем была предложена теория, объясняющая влияние ионов водорода на окислитель потенциал этих систем. Законченный вид теория получила в работах Кларка [5 Одновременно Кларк предложил и обосновал потенциометрический метод исследова протолитической диссоциации окисленной и восстановленной форм обратимых о нических окислительно-восстановительных систем, основанный на изучении зав мости окислительного потенциала системы от pH раствора. Это следует из теорет ских уравнений зависимости окислительного потенциала от pH раствора.

Кривая указанной зависимости (рис. 1) состоит из прямолинейных участков, со ненных друг с другом плавными изгибами. Кларк сформулировал общие правила анализа этих кривых и разработал графический метод определения констант ди циации по точкам пересечения продолжений двух соседних линейных участков.

Дальнейшее развитие метода Кларка шло в основном не в направлении его со шенствования, а в направлении решения частных задач (работы Михаэлиса и дру исследователей по изучению семихинонных радикалов [7—9]).

В то же время разработанный Кларком метод не лишен серьезных достатков.

Во-первых, определение окислительного потенциала из э. д. с. ц с переносом:

Pt | исследуемый раствор ¦ KCl | каломельный электрод,

вносит в измерения некоторую неопределенность, связанную с неизве ной величиной диффузионного потенциала.

Во-вторых, нахождение констант диссоциации по изменению накл кривой зависимости окислительного потенциала от pH дает удовлетво тельные результаты только в тех случаях, когда константы значител отличаются по величине. Определение констант, близких по значени сводится в конечном счете к графическому подбору их значений, что п водит иногда к заметным ошибкам.

В-третьих, остается неопределенным вопрос о влиянии ионной си раствора на величину окислительного потенциала системы.

Неопределенность, вносимую диффузионным потенциалом в значе окислительного потенциала, можно устранить, если применить элем без переноса:

Pt | окисленная форма, восстановленная форма * +
+ буферный раствор | H_2 (Pt). (

* Концентрация окисленной и восстановительной форм вещества в этом элеме должна быть значительно меньше концентрации буферного раствора.

Вместо водородного электрода, измерения с которым возможны только ри отсутствии окислительно-восстановительной системы, удобно примеять стеклянный электрод, погрузив его непосредственно в равновесный аствор:

| окисленная форма, восстановленная форма + буферный раствор | стеклянный электрод (2б)

Э.д.с. E элементов (2) выражается уравнением

$$E = \varphi - \vartheta \lg a_{H^+} - A, \quad (3)$$

де φ — окислительный потенциал раствора,

$$\vartheta = \frac{RT}{F} \cdot 2{,}303.$$

Величина A в уравнении (3) в случае применения водородного элекода равна нулю, а в случае стеклянного электрода представляет собой онстанту (нормальный потенциал) стеклянного электрода.

Э.д.с цепи (2) и окислительный потенциал органических окислиельно-восстановительных систем являются сложной функцией от активостей различных продуктов протолитической диссоциации окисленной и осстановленной форм вещества, констант их протолитической диссоации и активности водородных ионов. Эту зависимость можно предавить в общем виде уравнением:

$$E = E(c_o,\ c_r,\ f_{o_1} f_{o_2}, \ldots, f_{r_1},\ f_{r_2}, \ldots, K_{o_1},\ K_{o_2}, \ldots \\ \ldots, K_{r_1},\ K_{r_2}, \ldots, a_{H^+}), \quad (4)$$

де c_o и c_r — суммарные концентрации соответственно окисленной и восановленной форм вещества*; f_{o_i} и f_{r_i} — коэффициенты активности соответствующих форм окислительно-восстановительной системы; K_{o_i} и K_{r_i} — константы протолитической диссоциации.

В уравнение (4) входят в качестве переменных коэффициенты активноси различных продуктов окисленной и восстановленной форм, определение которых (в виде средних коэффициентов активности) хотя принципиально и возможно, но является весьма трудной задачей.

Дополнительные трудности вносит необходимость работать и в сильноислых и сильнощелочных растворах с большими значениями ионной илы. Некоторые окислительно-восстановительные системы становятся еустойчивыми в таких растворах или подвержены повышенной адсорбции а поверхности сосуда, электрода и пр.

Все эти обстоятельства не позволяют дать в соответствии с уравнеием (4) строгую теоретическую интерпретацию определяемой эксперинтально зависимости э. д. с. цепей (2) или зависимости окислительного отенциала от pH раствора.

Таким образом экспериментальные трудности, граничащие с невозможостью, принуждают отказаться от применения уравнения (4) в общем иде и ограничиться частными случаями, для которых это уравнение ожет быть упрощено. Таким частным случаем будет являться провеение опытов при постоянной ионной силе раствора, когда все коэффиенты активности могут быть приняты за постоянные, а при очень алых ионных силах могут быть приравнены единице. В последнем случае равнение (4) примет вид:

$$E = E(c_0,\ c_r,\ K_{o_1},\ K_{o_2}, \ldots, K_{r_1},\ K_{r_2}, \ldots, a_{H^+}). \quad (5)$$

Так как коэффициенты активности различных продуктов обычно ходят как в числитель, так и в знаменатель, то их влияние на окислитель-

* Здесь и в дальнейшем индекс o указывает на то, что данная величина относится окисленной форме вещества, а индекс r — к восстановленной.

ный потенциал до известной степени может компенсироваться. Поэт можно ожидать, что, приравняв коэффициенты активности единице, все же сохраним приложимость уравнения (5) в достаточно широкой ласти ионных сил, причем значения кажущихся констант диссоциа которые будут определены по такому уравнению, не будут сильно отлич ся от их истинных термодинамических значений.

Уравнение (5) отражает в неявном виде сложную зависимость э. д цепей (2) (и окислительного потенциала) от протолитических процес протекающих в окислительно-восстановительной системе. Протолі ческое равновесие в системе существенным образом зависит от pH раст и от способности тех продуктов, которые образуют окислительно-вос новительную систему, присоединять или отщеплять ион водорода (ги ксила).

Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда позволяет сматривать диссоциацию как кислотной, так и основной группы с еди точки зрения, как диссоциацию кислотных групп, а сами группы, протоногенные, чем мы здесь и будем пользоваться. Иными словами, вм того чтобы рассматривать диссоциацию основания:

$$R + H_2O = RH^+ + OH^-,$$

мы будем рассматривать диссоциацию сопряженной с ним кислоты;

$$RH^+ = R + H^+.$$

Предположим, что строение и химические свойства вещества до кают для восстановленной формы p возможных протолитических ра весий:

$$RH_p^{(p-1)+} \rightleftarrows RH_{p-1}^{(p-2)+} + H^+ \qquad (K_{r_1}),$$
$$RH_{p-1}^{(p-2)+} \rightleftarrows RH_{p-2}^{(p-3)+} + H^+ \qquad (K_{r_2}),$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$RH \rightleftarrows R^- + H^+ \qquad (K_{r_p}),$$

а для окисленной формы q равновесий:

$$RH_{q-1}^{q+} \rightleftarrows RH_{q-2}^{(q-1)+} + H^+ \qquad (K_{o_1}),$$
$$RH_{q-2}^{(q-1)+} \rightleftarrows RH_{q-3}^{(q-2)+} + H^+ \qquad (K_{o_2}),$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$RH^{2+} \rightleftarrows R^+ + H^+ \qquad (K_{o_{q-1}}),$$
$$R^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H^+ \qquad (K_{o_q}).$$

Области существования различных продуктов окисленной и восста ленной форм вещества определяются константами протолитической д социации и значением pH раствора. Поэтому в разных областях значе pH будут находиться в окислительно-восстановительном равновесии р ные продукты восстановленной и окисленной форм вещества.

Чтобы вывести уравнение э. д. с. для элементов без переноса (2), торое учитывало бы как окислительно-восстановительное, так и прото тическое равновесие, поступим следующим образом.

За исходное равновесие между окисленной и восстановленной фор ми выберем следующее равновесие:

$$R^- \rightleftarrows R^+ + 2e.$$

Тогда уравнение э. д. с. цепей (2) можно представить в виде:

$$E = E_0' + \frac{\vartheta}{2} \lg \frac{c_{R^+}}{c_{R^-}} - \vartheta \lg a_{H^+}.$$

Общую концентрацию восстановленной формы c_r, равную сумме к центраций отдельных продуктов диссоциации, можно выразить че

[иа]станты диссоциации $K_{r_1}, K_{r_2}, \ldots, K_{r_p}$ и концентрацию продукта R^- [ур]авнением:

$$c_r = \frac{a^p_{H^+} + a^{p-1}_{H^+}K_{r_1} + \ldots + a_{H^+}K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_{p-1}} + K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_p}}{K_{r_1}, K_{r_2}\ldots K_{r_p}} c_{R^-}. \quad (9)$$

[Ан]алогичным образом общая концентрация окисленной формы c_o будет [ра]вна

$$= \left(\frac{a^{q-1}_{H^+} + a^{q-2}_{H^+}K_{o_1} + \ldots + a_{H^+}K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-2}} + K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}}{K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}} + \frac{K_{o_q}}{a_{H^+}}\right) c_{R^+}. \quad (10)$$

Подстановка уравнений (9) и (10) в уравнение (8) позволяет полу[чи]ть уравнение э. д. с. элемента без переноса в следующем виде:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\frac{c_o}{c_r} + \frac{\vartheta}{2}\lg(a^p_{H^+} + a^{p-1}_{H^+}K_{r_1} + \ldots$$

$$\ldots + a_{H^+}K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_{p-1}} + K_{r_1}K_{r_2}\ldots K_{r_p}) -$$

$$\frac{\vartheta}{2}\lg\left(\frac{a^{q-1}_{H^+} + a^{q-2}_{H^+}K_{o_1} + \ldots + a_{H^+}K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-2}} + K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}}{K_{o_1}K_{o_2}\ldots K_{o_{q-1}}} + \frac{K_{o_p}}{a_{H^+}}\right) -$$

$$- \vartheta\lg a_{H^+}. \quad (11)$$

В уравнении (11) учитываются все теоретически возможные протоли[ти]ческие равновесия. В реально существующих окислительно-восстано[ви]тельных системах часть протолитических процессов может быть осу[щес]твлено только в особых условиях (например, в концентрированных [ра]створах сильных кислот), а в области обычных значений pH они не будут [им]еть места.

Поэтому практически мы первый номер присваиваем константам дис[со]циации, которые соответствуют продуктам окисленной и восстановлен[но]й форм, начинающим диссоциировать при значениях pH больше нуля. [С] другой стороны, иногда отдельные ступени диссоциации реально не [ос]уществляются в силу того, что соответствующие протоногенные группы [им]еют очень сильное сродство к протону. Это обстоятельство приводит [к] тому, что константы диссоциации, отвечающие протолитическим [ра]вновесиям с участием таких групп, становятся величинами очень ма[лы]ми, что позволяет упростить выражение (11), так как пропадают те [чл]ены уравнения, в которые входят эти константы.

Окончательное уточнение числа реальных ступеней диссоциации, а, [сл]едовательно, и числа констант, входящих в уравнение (11), может быть [пр]оизведено в каждом отдельном случае на основании анализа экспери[ме]нтально полученной зависимости э. д. с. цепей 2 от pH. Кривая, вы[ра]жающая зависимость э.д.с цепей без переноса (2) от pH раствора, [со]гласно уравнению (11) представляет собой линию, состоящую из [ря]да линейных участков, соединенных плавными переходами анало[ги]чно кривой Кларка (рис. 1). Число линейных участков определяется [чи]слом продуктов окисленной и восстановленной форм вещества. Число [та]ких участков равно $p + q + 1$. Если две соседние константы близки [ме]жду собой по величине, то соответствующий линейный участок исчезает. [К]аждая новая ступень диссоциации окисленной формы уменьшает тангенс [уг]ла наклона кривой E—pH на $\vartheta/2$, а диссоциация продуктов восстанов[ле]нной формы настолько же увеличивает его. Эти положения сходны с [пр]авилами, которые Кларк дал для кривых зависимости окислительного [по]тенциала от pH.

Однако в общем характере кривых будут существенные разли которые удобнее проследить на примерах реальных окислительно- становительных систем. В качестве таких систем рассмотрим систе образованные некоторыми тиазиновыми красителями (являющим ближайшими аналогами тионина) и их восстановленными форма

По принятой классификации красителей тиазиновые красители с чают общим формулам:

$$\left[X_2N \cdots C_6H_3 \begin{matrix} -S- \\ \cdots N \cdots \end{matrix} C_6H_3 \cdots NX_2\right]^+ \quad \text{для окисленной формы,}$$

$$\left[X_2N - C_6H_3 \begin{matrix} -S- \\ -N- \end{matrix} C_6H_3 - NX_2\right]^- \quad \text{для восстановленной формы,}$$

где X — атом водорода или радикал. Возможны также заместит в бензольных кольцах, которые в приведенных выше формулах не казаны.

Если ядро тиазинового красителя обозначить через R, то проду получающийся в сильнокислых растворах в результате присоедине протонов к каждому из атомов аз лейкоформы, может быть обозна символом RH_3^{2+}. Можно предполага что при диссоциации этого продук представляющего собой кислоту, пос довательно образуются катион R

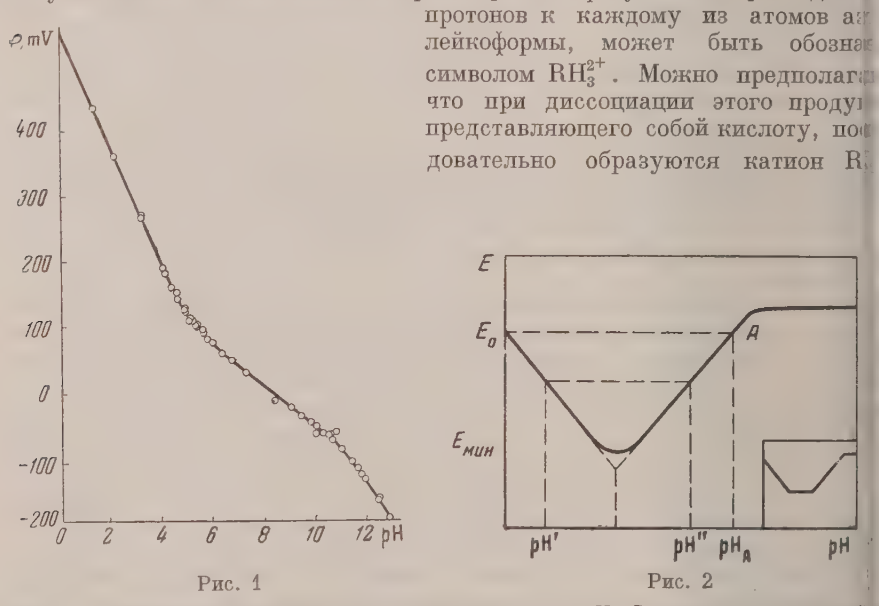


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость окислительного потенциала φ от pH. Система толуидиновый ний — лейкотолуидиновый синий

Рис. 2. Зависимость E — pH. Определение величины $pH_{мин}$

молекула RH и, наконец, анион R^-:

$$RH_3^{2+} \rightleftarrows RH_2^+ + H^+ \qquad (K_{r_1});$$
$$RH_2^+ \rightleftarrows RH + H^+ \qquad (K_{r_2});$$
$$RH \rightleftarrows R^- + H^+ \qquad (K_{r_3}).$$

В окисленном состоянии можно ожидать следующее протолитичес равновесие:

$$R^+ + H_2O \rightleftarrows ROH + H^+,$$

нстанту которого обозначим через K_o. Следовательно, в данном слу-е $p=3$ и $q=1$.

Уравнеие э. д. с. цепи без переноса для рассматриваемого случая жет быть получено из уравнения (11). Для $p=3$ и $q=1$ при усло-и $c_o/c_r=1$, принимая во внимание, что, как показал Кларк [10], нстанта K_{r_2} всегда очень мала, получим

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\left(a_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1}K_{r_2}}{a_{H^+}}\right) - \frac{\vartheta}{2}\lg\left(1 + \frac{K_o}{a_{H^+}}\right) \qquad (12)$$

$$\frac{dE}{d\,pH} = -\frac{\vartheta}{2}\frac{2a_{H^+}^2 + K_{r_1}a_{H^+}}{a_{H^+}^2 + K_{r_1}a_{H^+} + K_{r_1}K_{r_2}} + \frac{\vartheta}{2}\frac{a_{H^+}}{a_{H^+}+K_o}. \qquad (13)$$

Анализ выражения (13) позволяет сделать следующие заключения сли $K_o \ll K_{r_2}$). В кислой области, когда $a_{H^+} \gg K_{r_1}$, угловой коэффи-иент (тангенс угла наклона) линейного участка кривой E — pH равен $-\vartheta/2$ $\left(\text{угловой коэффициент соответствующего линейного участка кри-ой } \varphi - pH\ \frac{\partial\varphi}{d\,pH} = -\frac{3}{2}\vartheta\right)$. При дальнейшем увеличении pH, когда за-анчивается диссоциация катиона RH_3^{2+}, т. е. когда $K_{r_1} \gg a_{H^+} \gg K_{r_2}$, гловой коэффициент $dE/d\,pH = 0$ ($d\varphi/d\,pH = -\vartheta$). Диссоциация продукта осстановленной формы RH_2^+ приводит к наклону $dE/d\,pH = \vartheta/2$ $\varphi/d\,pH = -\vartheta/2$). Таким образом для случая, когда константы иссоциации значительно отличаются по величине ($K_{r_1} \gg K_{r_2}$), мы полу-им чашевидную кривую (рис. 2, кривая внизу). Образование кривой ашевидной формы следует из дифференциального уравнения:

$$\frac{dE}{d\,pH} = \frac{d\varphi}{d\,pH} + \vartheta. \qquad (14)$$

действительности у тиазиновых красителей константы диссоциации ейкоформы K_{r_1} и K_{r_2} мало отличаются друг от друга, что приводит исчезновению линейного участка с нулевым наклоном, образующего ю чашевидной кривой, и кривая E — pH, отвечающая реально сущест-ующим системам, приобретает вид кривой с минимумом (рис. 2). В точ-минимума

$$pH_{мин} = \frac{pK_{r_1} + pK_{r_2}}{2} \quad \text{или} \quad (a_{H^+})^2_{мин} = K_{r_1}K_{r_2} \qquad (15)$$

$$E_{мин} = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\left(K_{r_1} + 2\sqrt{K_{r_1}K_{r_2}}\right). \qquad (16)$$

Непосредственное определение на графике положения точки минимума оси pH обычно сопряжено с большой ошибкой. Более точно значение $H_{мин}$ можно получить, если провести горизонтальную линию выше точ-и минимума и определить положение точек пересечения этой горизон-али с правой и левой ветвями (линейными участками) кривой E — pH. олусумма значений pH в точках пересечения дает значение pH в точ-е минимума.

Действительно, если для некоторого значения E активность водород-ых ионов на ветви кривой с угловым коэффициентом $-\vartheta/2$ будет a'_{H^+} и на ветви с наклоном $+\vartheta/2$ она будет равна a''_{H^+}, то

$$E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\left(a'_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1}K_{r_2}}{a'_{H^+}}\right) = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\left(a''_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1}K_{r_2}}{a''_{H^+}}\right).$$

После преобразования, учитывая уравнение (15), получим

$$a'_{H^+}a''_{H^+} = K_{r_1}K_{r_2} = (a_{H^+})^2_{мин}$$

или

$$pK_{r_1} + pK_{r_2} = pH' + pH'' = 2pH_{мин}. \quad ($$

Частным случаем определения $pH_{мин}$ является случай, когда гори тальная секущая проводится через точку, отвечающую значению $E=$ Тогда значение pH на правой ветви кривой E—pH будет равно удв ному значению pH в точке минимума.

Графическое определение э. д. с. в точке минимума не представл трудности и по точности лежит в пределах ошибки опыта.

После того как определено положение минимума по обеим о координат, совместное решение уравнений (15) и (16) дает знач как первой, так и второй констант диссоциации восстановленной фор

В щелочной области на ход кривой E—pH влияет переход кати окисленной формы R^+ в свободное основание ROH. При достаточно б ших значениях pH справедливо неравенство $a_{H^+} \ll K_0$ ($K_0 \ll Kr_2$). Поэт уравнение (12) переходит в уравнение:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg K_{r_1}K_{r_2} - \frac{\vartheta}{2}\lg K_0, \quad ($$

т. е. э. д. с. при высоких значениях pH приобретает постоянное значе не зависимое от pH, а наклон кривой E—pH становится равным ну (рис. 2).

Образование свободного основания приводит также к изменению х кривой зависимости φ—pH от $-\vartheta/2$ к $-\vartheta$ (рис. 1).

В методе Кларка, как и в нашем методе, угол, под которым перес ются два соседних линейных участка кривой, зависит от угла накл кривой к оси абсцисс. Эти углы пересечения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углы пересечения соседних линейных участков кривой φ — pH и кривой E — pH

Угловой коэффициент кривой φ — pH	Угловой коэффициент кривой E — H	Угол пересечения соседних линейных участков	
		в методе Кларка	в нашем методе
$-^3/_2\vartheta$	$-^1/_2\vartheta$	~11°	~26°
$-\vartheta$	0	~19°	~26°
$-^1/_2\vartheta$	$+^1/_2\vartheta$	~26°	~19°
0	$+\vartheta$		

Примечание. При вычислении углов пересечения линейных участков за единицу длины по ординате принята величина ϑ, а по абсциссе — единица pH.

---

* При выводе уравнения (17), а также уравнений (15) и (16), мы исходили из п положения, что $K_0 \ll K_{r_2}$, что справедливо для тиазиновых красителей в широкой ласти pH (например, до pH = 10). При этом условии последний член уравнения (в рассматриваемой области pH практически равен нулю, и уравнение (12) приним вид:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2}\lg\left(a_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1}K_{r_2}}{a_{H^+}}\right).$$

Из таблицы видно, что для наиболее часто встречающихся случаев, гда тангенс угла наклона кривой φ—pH изменяется от — ϑ до $\vartheta/2$ или $^3/_2\vartheta$ до — ϑ (или обратно), углы пересечения линейных участков в нашем тоде оказываются значительно большими, чем в методе Кларка. Сле-зательно, и определение точки их пересечения в нашем методе может ть сделано более точно. Это позволяет с большей точностью графически ределить соответствующую константу диссоциации. Кроме того, при несении экспериментальных данных на график E—pH ошибки изме-ний, как правило, выступают более четко, чем на графике φ—pH.

Следовательно, предложенный метод, основанный на изучении зависи-сти э. д. с. цепи без переноса от pH, наряду с большей термодинамиче-ой строгостью, позволяет представить экспериментальные данные таким разом, что представляется возможным получить более точные значения нстант диссоциации различных протолитических равновесий. Кроме го, соблюдение условия постоянства ионной силы в растворах с пере-нными значениями pH позволяет получить истинные термодинамические ачения констант диссоциации.

Экспериментальная проверка изложенного выше теоретического обосно-ния приложимости метода цепей без переноса к изучению органи-ских обратимых окислительно-восстановительных систем проведена двух системах: метиленовый синий— лейкометиленовый синий [11] олуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Низкий окислительный потенциал системы азиновый краситель — его лейкоформа и, как следствие, сильная подверженность сстановленной формы окислению кислородом воздуха требуют соблюдения ряда ловий, которые значительно усложняют опыт и предъявляют обязательные требо-ния к экспериментальной установке. Условиями получения воспроизводимых и устой-вых экспериментальных данных являются:

полная герметичность изучаемой системы, предохраняющая ее от соприкосновения кислородом воздуха в течение всего опыта;

работа в атмосфере инертного газа (азота), освобожденного от следов кислорода.

Общий вид установки представлен на рис. 3. Соединение отдельных частей уста-вки осуществлялось без применения резиновых трубок, только стеклом (пайка и лифы).

Измерение э. д. с. для всех сочетаний электродов (окислительно-восстановитель-й, стеклянный, водородный, каломельный) производилось по методу компенсации применением электрометрической лампы. Термостатирование полуэлементов осу-ествлялось при помощи ультратермостата, что позволяло поддерживать постоянную мпературу 20+0,1°C.

Очистку толуидинового синего мы производили тройной перекристаллизацией. аситель растворялся в небольшом количестве горячей воды, затем добавлялся луторный объем спирта. После охлаждения на льду кристаллы отсасывались на ронке Бюхнера. Бумажная хроматограмма очищенного перекристаллизацией епарата красителя явственно показывает наличие двух фракций. Вероятно, две акции отвечают двум изомерным формам красителя*.

Изучение потенциала окислительно-восстановительной системы в зависимости pH и ионной силы раствора потребовало составления буферных растворов с доста-чной буферной емкостью и с переменным значением ионной силы. Как правило, мпоненты буферных растворов подбирались так, что ионная сила равнялась 0,013. ольшие значения указанной величины достигались прибавлением хлористого калия. сходные вещества брались с маркой «х. ч.» с дальнейшей очисткой известными мето-ми.

---

* Структурные формулы этих изомеров обычно представляются в следующем де:

$$\left[(CH_3)_2N\text{—}\ \ldots\ \text{—N=}\ \ldots\ \text{—CH}_3;\ \text{—S—}\ \ldots\ \text{—NH}_2\right]^+ ;\qquad \left[(CH_3)_2N\text{—}\ \ldots\ \text{—N=}\ \ldots;\ \text{—S—}\ \ldots\ \text{—NH}_2;\ CH_3\right]^+ .$$

Результаты потенциометрических изме нии и их обсуждение. График зависимости э. д. с. цепе без переноса для системы толуидиновый синий — лейкотолуидиновы ний приведен на рис. 4. Из графика видно, что экспериментал данные хорошо соответствуют закономерностям, которые следую уравнения (12). Действительно, кривая имеет вид кривой с миниму причем линейные участки кривой имеют угловые коэффициенты: ле (от минимума) участок — $\vartheta/2$, а правый + $\vartheta/2$. В щелочной области обр вание окисленной формой свободного основания приводит к углов коэффициенту dE/d pH = 0.

Кривая зависимости E—pH (рис. 4) позволяет графически опреде значение э. д. с. при pH = 0 и $c_o/c_r = 1$, т. е. значение E_0. Для изучен системы $E_0 = 534$ mV.

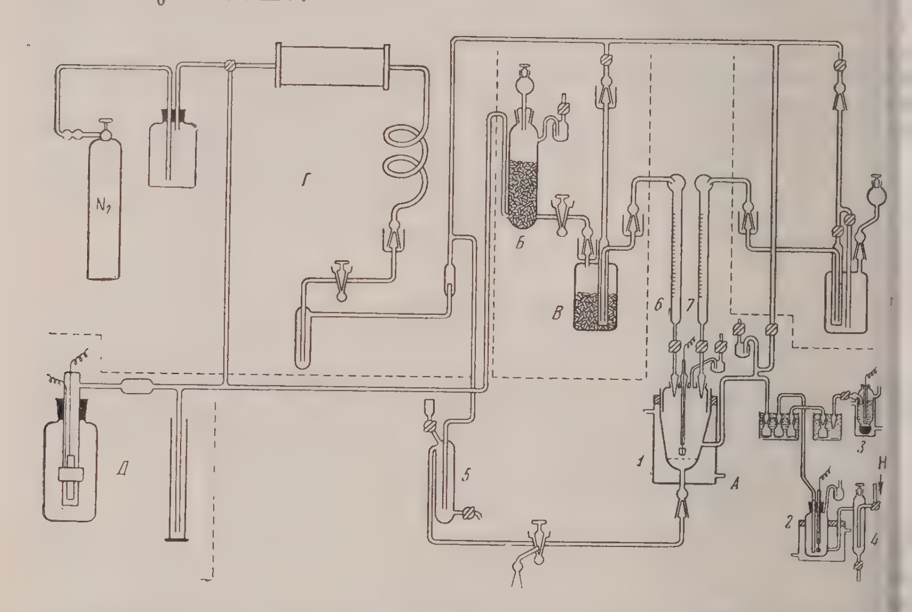


Рис. 3. Установка для потенциометрических измерений. A — электрометричес часть: 1 — окислительно-восстановительный полуэлемент; 2 — водородный и 3 — ломельный полуэлементы; $4,5$ — сатураторы; $6,7$ — микробюретки; $Б$ — прибор восстановления красителя; $В$ — сосуд для хранения раствора лейкоформы красите 8 — сосуд для хранения раствора красителя; $Г$ — часть установки, предназначен для очистки азота; $Д$ — электролизер для получения водорода

Из уравнения (3) следует, что в случае применения водородн электрода в цепях (2) $E_0 = \varphi_0$. Это условие позволяет определить также из графика зависимости окислительного потенциала от pH (рис.

Для определения констант диссоциации восстановленной формы к сителя K_{r_1} и K_{r_2} воспользуемся соотношениями (15), (16) и (17). Из г фика (рис. 4) находим: $E_{мин} = 503$ mV и $pH_{мин} = 10{,}22/2 = 5{,}11$. П ставим эти значения, а также значение E_0 в уравнения (15) и (16), по чим искомые величины K_{r_1} и K_{r_2} (табл. 2).

Таблица 2

Значения констант для системы толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий при 20° С

$K_{r_1}\cdot 10^5$	$K_{r_2}\cdot 10^6$	$K_0\cdot 10^{12}$	$\varphi_0 = E_0$, mV
1,55	3,9	9,12	534

Из уравнения (12) следует, что уравнение линейного участка с наком $+\vartheta/2$ имеет вид:

$$E_3 = E_0 - \frac{\vartheta}{2}(pK_{r_1} + pK_{r_2}) + \frac{\vartheta}{2}\,\mathrm{pH}.$$

ейный участок с нулевым наклоном описывается уравнением

$$E_4 = E_0 - \frac{\vartheta}{2}(pK_{r_1} + pK_{r_2}) + \frac{\vartheta}{2}\,\mathrm{pH}.$$

как в точке пересечения $E_3 = E_4$, то получим

$$pK_0 = \mathrm{pH} \text{ или } K_0 = a_{\mathrm{H}^+}.$$

На рис. 4 показано графическое определение константы диссоциации сленной формы.

Войславский [12] определил значения константы диссоциации K_0 рованием раствора толуидинового синего едким натром и спектрометрически в спирто-водных растворах. В первом случае он получил,

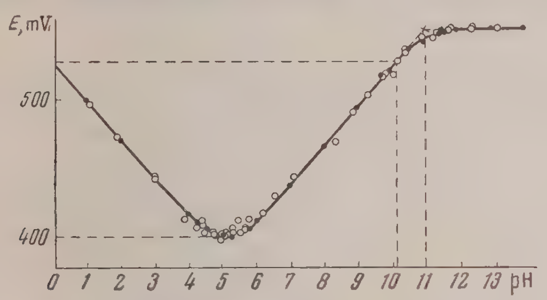


Рис. 4. Зависимость E — pH. Система толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий

$pK_0 = 7{,}2$, а во втором 10,8. Значение 7,2 является совершенно невеным и не согласуется с химическими свойствами этого красителя, яющегося ближайшим аналогом тионина и метиленового синего. ественное же сопоставление результатов спектрофотометрического еделения константы K_0 показывает, что значение, полуное Войславским, близко к нему.

В табл. 2 даны значения стант, определенные на осноии разработанного нами ода.

Если рассчитать значения E и разных pH по уравнению) и данным табл. 2 и провечерез эти значения кривую, экспериментальные точки хоно отвечают теоретической ивой зависимости E—pH с. 4). Это служит подтверждением того, что значения констант, приенные в табл. 2, являются достаточно точными.

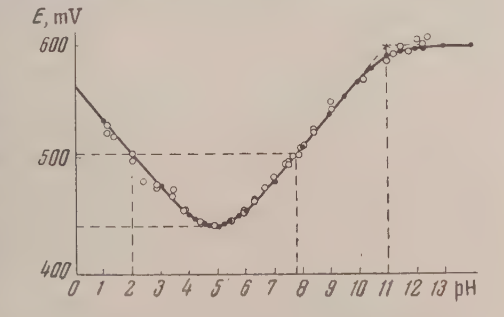


Рис. 5. Зависимость E — pH. Система тионин — лейкотионин

Расчетные уравнения вида (15), (16) и (17) позволяют произвести оверку правильности определений констант ранее изученных окисльно-восстановительных систем. Покажем это на примере системы тиог — лейкотионин, тщательно изученной Кларком и его сотрудниками

[10]. Считая, что значение $\varphi_0 = 536$ mV определено Кларком с достато
точностью, мы воспользуемся преимуществом нашего метода для опред
ния близких по значению констант лейкоформы.

По данным Кларка мы вычислили по формуле (3) значения э. д.
элементов (2) и построили график зависимости E от pH (рис. 5). При
мощи графика и уравнений (15), (16) и (17) были определены значе
констант диссоциации лейкотионина, которые отличаются от значе
Кларка: K_{r_1} на 5% и K_{r_2} на 40% (табл. 3).

Таблица 3

Значения констант для системы тионин—лейкотионин при 30° С

Значения констант	$K_{r_1} \cdot 10^5$	$K_{r_2} \cdot 10^6$	$K_0 \cdot 10^{12}$	$\varphi_0 = E_0$
Найденные по методу Кларка	4,2	5,0	1	536
Рассчитанные по методу цепей без переносов	4,4	3,59	1	

Принимая найденную Кларком величину $K_0 = 10^{-11}$, мы вычисл
по уравнению (12) и данным нижней строки табл. 3 значения E, кото
приведены на рис. 5 в виде сплошной теоретической кривой. Из рису
видно, что экспериментальные данные, изображенные кружочками,
рошо ложатся на теоретическую кривую за исключением области,
pH больше 11. Если же принять те значения констант лейкоформы,
торые даются Кларком, то теоретическая кривая пройдет на 4 mV в
(начиная от pH = 5), чем изображено на рисунке, и соответствие ее с эк
риментальными данными будет хуже. Расхождение теории с опыто
щелочной области вызвано, вероятно, экспериментальными ошибка
которые являются особенно большими в щелочной области.

Выводы

1. Теоретически и экспериментально обоснован метод определе
констант диссоциации окислительно-восстановительных обратимых
ганических систем при помощи гальванических элементов без перен
образованных окислительно-восстановительным и водородным (стекл
ным) электродами.

2. Метод позволяет представить экспериментальные данные таким
разом, что оказывается возможным получить более точные значения к
стант, отвечающих различным протолитическим равновесиям.

3. Этим методом определены константы протолитической диссоциа
толуидинового синего и лейкотолуидинового синего.

4. Предложенный метод, как показано на примере системы тиони-
лейкотионин, позволяет уточнить значения констант протолитичес
диссоциации, полученных по методу Кларка.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
25.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Granger, J. M. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1401, 1921.
2. E. Biilman, Ann. Chimie, 15, 109, 1921.
3. W. M. Clark, J. Wash. Acad. Sci., 10, 255, 1920.
4. J. B. Conant, H. M. Kohn, L. F. Fieser, S. S. Kurz, J. Amer. Cl
Soc., 44, 1382, 1922.
5. W. M. Clark, Chem. Rev., 2, 127, 1925.
6. W. M. Clark, B. Cohen, M. V. Sullivan, H. D. Gibbs, R. K. C
non, Bull. Hyg. Lab. U. S. P. H. S., № 151, 1928.

Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы, ОНТИ, 1936.
L. Michaelis, M. P. Shubert, Chem. Rev., 22, 437, 1938.
Л. Михаэлис, Потенциометрия. Физические методы органической химии, т. 4, гл. 28, ИИЛ, 1955.
W. M. Clark, B. Cohen, H. D. Gibbs, Publ., Health Reports, 40, 1131, 1925.
Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. В. Пальчевский, Уч. зап. ЛГУ, № 211, Сер. хим. н., в. 15, 26, 1957.
S. Woislawski, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5201, 1953.

THE POTENTIOMETRIC METHOD OF STUDYING REVERSIBLE ORGANIC REDOX SYSTEMS

B. P. Nikol'skiĭ **and** ***V. V. Pal'chevskiĭ*** *(Leningrad)*

Summary

A theoretical and experimental grounding has been presented of the method of deter- ing the dissociation constants of organic systems with the aid of transport-less galvanic ; formed by redox and hydrogen (glass) electrodes.

The method allows the experimental data to be so presented as to make for a more rate evaluation of the constants corresponding to various protolytic equilibria.

With the aid of this method the protolytic dissociation constants have been deter- ed of toluidine blue and leucotoluidine blue.

As shown on the example of the system thionine — leucothionine the proposed method ws a more precise determination to be made of the protolytic dissociation constants ined by Clark's method.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ И НА ЭЛЕКТРОДАХ МЕТОДОМ СДВОЕННОГО ЗОНДА

Н. П. Гнусин

Исследование распределения плотности тока на электродах и в эл ролите имеет важное значение при изучении равномерности распределе металла во время электролиза, при изучении рассеивающей способн электролитов, при изучении коррозионных явлений и при различ рода моделированиях при помощи электролитической ванны.

Первые попытки экспериментального изучения закономерностей распредел тока в электролитах были предприняты Адамсом [1] при помощи металлических щ (или зондов).

Впоследствии методика Адамса была использована для изучения рассеива способности электролитов Люкенсом [2].

Дальнейшее применение и развитие этой методики нашло отражение в ра И. П. Федотьева и А. И. Евстюхина [3], которые усовершенствовали схему измер и применили вместо металлических щупов неполяризующиеся электроды — пр ники второго рода, в качестве которых были использованы агар-агаровые кл соединенные с нулевым прибором через стандартные полуэлементы.

Пионтелли и Бианки [4] в качестве неполяризующихся электродов приме капилляры, наполненные тем же электролитом, в котором велось измерение. В от тую часть капилляров при этом вставлялись проволочки, сделанные из металла, о именного разряжающемуся на катоде иону.

Другой способ построения эквипотенциальных линий при аналогичной с измерения был разработан В. П. Машовцом [5], который находил точки равног тенциала не непосредственно, а путем экстраполяции данных потенциалов, получен экспериментально по заранее намеченным разрезам внутри поля. В. П. Машове казал, что, когда экспериментально найдена сетка эквипотенциальных линий и л тока, можно рассчитать распределение тока на электродах, определить удельную э тропроводность электролита, установить поляризационную кривую и найти прост ственное распределение энергии в поле, а также мощность, затрачиваемую на нео тимые электродные процессы, связанные с поляризацией и преодолением омичес сопротивления электролита.

Несколько другая методика построения электрического поля была разрабо Штейнером [6]. Он предложил для определения направления линий равного потенц и линий тока использовать сдвоенный зонд, представляющий собой два жестко ск ленных щупа, концами которого являются две впаянные в стекло и изолирова друг от друга металлические проволочки.

Двойной зонд, благодаря специальным приспособлениям, можно вращать во оси, проходящей между концами зонда, и свободно перемещать в продольном и попе ном направлениях электролитической ванны. Максимальное значение разности по циалов между концами зонда указывает на совпадение линии, соединяющей к зонда с линией тока. Положение зонда, соответствующее отсутствию разности по циалов, дает возможность установить направление эквипотенциальных линий.

Недостатком всех существующих методов исследования поля, св щихся к построению сетки эквипотенциальных линий и линий тока, ляется то, что для решения отдельных задач, например задачи по о делению распределения плотности тока на электродах или задачи по тановлению картины поля в какой-либо его части необходимо воспр водить всю картину электрического поля. В противном случае обн живается недостаточность данных, чтобы решить эти отдельные зад

В настоящей работе описывается метод исследования электричес поля, лишенный указанного недостатка. Метод в соответствии с конст цией применяемого щупа, представляющего собой два жестко скреп

к зонда, аналогичного тому, который применил Штейнер [6], может ь назван методом сдвоенного зонда.

Теоретическое обоснование метода сдвоен- го зонда. Известно, что для электрического поля, в электролитах, адающих изотропностью в отношении проводимости, имеет место соот- шение

$$D_l \rho = -\frac{\partial \varphi}{\partial l}, \qquad (1)$$

D_l — составляющая вектора плотности тока на направление l, ρ — эльное сопротивление электролита и $d\varphi/dl$ — градиент потенциала в дан- й точке электрического поля.

Выберем в электрическом поле электролита две точки на достаточно лом расстоянии друг от друга. Если через $\Delta\varphi$ обозначить разность по- циалов между выбранными точками, то отношение $\Delta\varphi/\Delta l$ с известной пенью точности будет выражать градиент потенциала. Для составля- щей вектора плотности при этом получим

$$D_l = -\frac{1}{\rho}\frac{\Delta\varphi}{\Delta l}. \qquad (2)$$

Если выбранными точками являются концы сдвоенного зонда, то Δl дет соответствовать расстоянию между концами зонда, а $\Delta\varphi$ — разности тенциалов между ними.

Из формулы (2) видно, что при измерении в одном и том же электролите с тем же зондом искомая составляющая плотности тока будет про- рциональна разности потенциалов на концах зонда $D_l = k\Delta\varphi$. При ом коэффициент пропорциональности k, равный $k = -1/p\Delta l$, может ть охарактеризован, как константа измерительного прибора. Калиб- вку зонда с целью определения этой константы можно производить в ециальной прямоугольной ванне, наполненной исследуемым электро- том. Если катод и анод находятся у противоположных стенок и запол- ют все сечение прямоугольной ванны, то электрическое поле в электро- те будет равномерным. При расположении зонда вдоль линий тока для личины k получим

$$k = -\frac{1}{\rho\Delta l} = \frac{D_0}{\Delta\varphi_0},$$

е D_0 — плотность тока на электродах, а $\Delta\varphi_0$ — разность потенциалов концах зонда.

Применение метода сдвоенного зонда для пределения распределения плотности тока а электродах. Рассмотрим решение задачи по установлению рас- еделения тока при помощи использования сдвоенного зонда. В данной аботе вопрос будет рассматриваться рименительно к плоскому электриче- кому полю.

Если сдвоенный зонд расположить электрическом поле электролита лизко у электрода и нормально к оверхности последнего, то величина лотности тока может быть определена о формуле

$$D = k\Delta\varphi. \qquad (3)$$

Рис. 1. Схема участка электрического поля у электрода

Покажем, что данная формула справедлива также и в том случае, огда линии тока проходят к электроду не под прямым углом. Для этого ассмотрим некоторый участок поля у поверхности электрода ds, на оторый опирается трубка с током dI (рис. 1). Плотность тока на рас-

сматриваемом участке будет выражаться через отношение тока к пло[щади]
участка, т. е.

$$D = \frac{dI}{ds}.$$

Учитывая, что модуль вектора плотности тока на этом участке

$$D_1 = \frac{dI}{ds_1}, \text{ а } ds_1 = ds\cos\alpha,$$

получим, что между модулем вектора плотности тока и плотностью [тока] на электроде существует следующая связь: $D = D_1\cos\alpha$. Из этой зав[иси]мости видно, что плотность тока на электроде является проекцией [век]тора плотности тока на нормаль к поверхности электрода. Следоват[ель]но, независимо от угла наклона линий тока к электроду, плотность т[ока] всегда будет пропорциональна градиенту потенциала в нормальном [к] поверхности электрода направлении.

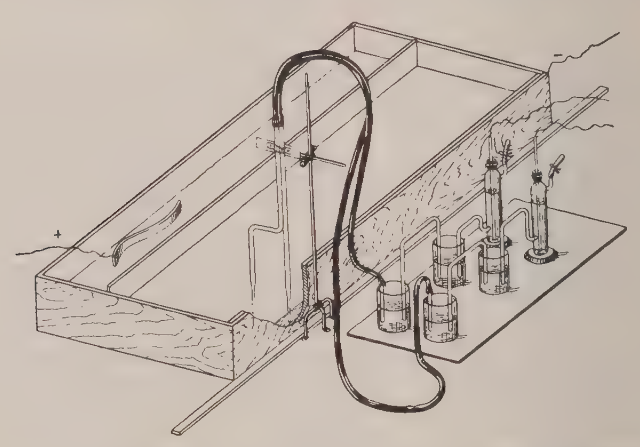


Рис. 2. Установка для измерения распределения плотности тока вдоль электрода при помощи сдвоенного зонда

Практически применяемый для измерения плотности тока зонд представляет [со]бой две склеенные друг с другом стеклянные трубочки с оттянутыми концами, по[гру]женными на половину глубины ванны в электролит (рис. 2). При помощи резино[вых] шлангов, стаканчиков с электролитом, агар-агаровых ключей и стаканчиков с на[сы]щенным раствором хлористого калия зонды соединяются с каломельными полуэ[ле]ментами. Разность потенциалов между каломельными полуэлементами измеряе[тся] при помощи высокоомного потенциометра.

Проанализируем возможные ошибки при измерении плотности то[ка] данным способом.

Источниками ошибок при измерении могут быть:

1. Искажение электрического поля за счет введения в электрол[ит] инородного тела — зонда;

2. Замена отношения дифференциалов $\partial\varphi/\partial l$ отношением конечных [ве]личин $\Delta\varphi/\Delta l$;

3. Нарушение однородности электролита в отношении проводимости [за] счет концентрационных изменений, происходящих вблизи поверхно[сти] электрода при электролизе.

Метод зондов широко применяется для исследования самых различн[ых] полей: электростатических, гидродинамических, тепловых и т. д. Во вс[ех] случаях применения этого метода принято считать, что искажения пол[я] за счет внесения зондов при ничтожных размерах по сравнению с р[...]

рами поля незначительны и, как правило, этими искажениями пренебрегают.

Специальных исследований об искажении зондом электрического поля электролитах не проводилось, хотя в некоторых работах [7] этот вопрос ссматривался с точки зрения получения более точных значений поляризации, при измерении последней при помощи капилляра, прижатого электроду. Особых оснований считать, что зонд, введенный в электрическое поле, заметно искажает последнее, не имеется.

Ошибка, вводимая при замене отношения дифференциалов в формуле) отношением конечных величин в формуле (2), зависит от относительих размеров зонда и конфигурации электрического поля в исследуемой чке. Так, в равномерном электрическом поле рассматриваемая ошибка дет сведена к минимуму и не бует зависеть от расстояния между капиллярами зонда. Наоборот, в поле неравномерным распределением отенциала эта ошибка будет тем ольше, чем больше кривизна линий ока и чем дальше друг от друга удут находиться капилляры зонда.

Рис. 3. Расположение линии и плоскости в электрическом поле

Чтобы иметь хотя бы некоторое уждение о величине рассматриваемой ошибки, разберем один из конкретных примеров. Рассмотрим случай распределения тока на плоскости в электрическом поле между этой лоскостью и линией, проходящей параллельно ей на некотором расстоянии a. Проекция линии A $(a, 0)$ и плоскость $x = 0$ изображены на рис. 3.

В случае неполяризующихся электродов для потенциала теория дает звестную формулу

$$\varphi = \frac{I\rho}{4\pi} \ln \frac{(x+a)^2 + y^2}{(x-a)^2 + y^2}, \tag{4}$$

де φ — потенциальная функция; I — общая сила тока; ρ — удельное опротивление электролита.

Приняв расстояние между линией и плоскостью за единицу, для лотности тока D вдоль поверхности плоскости $x = 0$ получим

$$D = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial\varphi}{\partial x}\bigg|_{x=0} = \frac{-I}{\pi(1+y^2)}. \tag{5}$$

Плотность тока, выраженная через отношение конечных величин, будет равняться

$$D_\Delta = -\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\varphi}{\Delta x}. \tag{6}$$

В этом соотношении $\Delta\varphi$ обозначает разность потенциалов между точками плоскостей $x = 0$ и $x = \Delta x$, причем величина Δx здесь соответствует некоторому расстоянию между капиллярами зонда.

Учитывая формулу (4) для плотности тока, выраженную через отношения конечных величин, получим

$$D_\Delta = -\frac{I}{\pi} \frac{2{,}3}{4} \lg \frac{(\Delta x+1)^2 + y^2}{(\Delta x-1)^2 + y^2}.$$

Относительная ошибка A в расчетах по этим формулам $A = \frac{D - D_\Delta}{D} \cdot 100\%$ будет, очевидно, зависеть от величины Δx, а также от координаты y и может быть определена по формуле:

$$A = \left[1 - \frac{\ln 10 \lg \frac{(\Delta x+1)^2 + y^2}{(\Delta x-1)^2 + y^2}}{4\Delta x}(1+y^2)\right] \cdot 100. \tag{7}$$

Результаты подсчета величины ошибки A в зависимости от вел[…] Δx и y приведены в таблице.

Относительная ошибка (A) замены отношения дифференциалов $\partial\varphi/\partial x$ отношением конечных величин $\Delta\varphi/\Delta x$ для системы линия — плоскость в зависимости от Δx и y

Δx	y					
	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
0,1	−0,3	−0,05	+0,2	+0,15	+0,04	+0,00
0,2	−1,3	−0,2	+0,7	+0,4	+0,15	+0,03
0,3	−3,1	−0,4	+1,5	+1,3	+0,35	+0,91

При практическом измерении плотности тока, как это видно из [о]сания действия зонда и схемы на рис. 2, разность потенциалов опр[е]ляется не между электродами и зондом, а между двумя зондами, один из [ко]торых располагается в непосредственной близости от электрода на како[м] расстоянии b, а второй — на расстоянии $\Delta x + b$. Формула для подсч[ета] ошибки в этом случае несколько усложнится

$$A = \left[1 - \frac{\ln 10 \lg \frac{[(\Delta x + b + 1)^2 + y^2]\,[(b-1)^2 + y^2]}{[(\Delta x + b - 1)^2 + y^2]\,[(b+1)^2 + y^2]}}{4\Delta x}\,(1 + y^2)\right]\cdot 100$$

Однако если в этой формуле принять $b = 0{,}02$ (что отвечает расс[тоя]нию между ближним капилляром и электродом, равному 2 *мм* [при] $a = 100$ *мм*) или менее, то результаты расчета ошибки A по форму[лам] (7) и (8) практически совпадают.

Из таблицы видно, что только при относительно большой ширине з[он]да, превышающей треть расстояния между линией и плоскостью, обсу[ж]даемая ошибка в некоторых случаях может превысить 3%, в остальн[ых] же случаях эта ошибка незначительна и перекрывается погрешностя[ми] опыта.

Ошибка измерения, связанная с концентрационными изменениями у [по]верхности электродов, в некоторых случаях может быть весьма зна[чи]тельной. Так, если электролиз длится в течение значительного време[ни] в неперемешиваемом электролите, то, как известно, неоднородность эл[ек]тролита может настолько сильно сказаться, что произойдет расслаи[ва]ние электролита. В таких случаях ошибка измерения, по-видимому, б[у]дет очень велика, и описываемый способ измерения окажется неприго[д]ным. Если незадолго до измерения перемешать электролит, изменен[ия] концентрации не успеет распространиться в глубь электролита, и нар[у]шение однородности в отношении электропроводности электролита ок[а]жется незначительным. Влияние концентрационных изменений буд[ет] тем меньше, чем меньше зависит электропроводность электролита [от] концентрации ионов осаждающегося металла. Это может иметь мест[о], например, в электролитах, содержащих различные проводящие добавк[и].

Для случая, когда нужно установить распределение плотности то[ка] по всей поверхности электрода, к предварительной калибровке зон[да] можно не прибегать. Константа прибора при этом вычисляется в проце[с]се обработки опытных данных. Чтобы получить окончательные резул[ь]таты, нужно рассчитать среднюю плотность тока и экспериментально о[п]ределить изменение разности потенциалов на зонде вдоль поверхност[и] электрода.

Согласно формуле (3) плотность тока в любой точке электрода пр[о]порциональна разности напряжений на зонде. Выражая силу тока в

...ание через плотность тока на электроде, получим, что $I = h\int_0^{l_0} D\,dl$, где ... — расстояние вдоль электрода от его края; l_0 — длина электрода; ... — толщина слоя электролита.

Приняв во внимание формулу (3) для силы тока, будем иметь

$$I = kh\int_0^{l_0} \Delta\varphi\,dl.$$

Средняя плотность $D_{\text{ср}} = I / hl_0$ при этом будет равна

$$D_{\text{ср}} = \frac{k\int_0^{l_0} \Delta\varphi\,dl}{l_0}.$$

В последнем выражении $\int_0^{l_0} \Delta\varphi\,dl / l_0$ представляет собой среднее значение разности напряжений на зонде:

$$\frac{\int_0^{l_0} \Delta\varphi\,dl}{l_0} = \Delta\varphi_{\text{ср}}.$$

Окончательно для константы из предыдущего соотношения получим

$$k = \frac{D_{\text{ср}} l_0}{\int_0^{l_0} \Delta\varphi\,dl} = \frac{D_{\text{ср}}}{\Delta\varphi_{\text{ср}}}.$$

В выражение для константы прибора входят только или измеренные величины ($\Delta\varphi$), или величины, определяющие условия опыта ($D_{\text{ср}}$).

Для практического определения величины константы удобнее всего построить график зависимости $\Delta\varphi$ от l.

Площадь фигуры под указанной кривой будет соответствовать $\int_0^{l_0} \Delta\varphi dl$. Деление величины этой площади на длину электрода даст $\Delta\varphi_{\text{ср}}$, которое можно использовать для вычисления k.

Использование метода сдвоенного зонда для определения других характеристик поля. Помимо определения распределения плотности тока на электродах при помощи сдвоенного зонда можно решать и другие задачи.

Если сдвоенный зонд приспособить так, что он мог бы вращаться вокруг оси одного из капилляров, то при помощи такого зонда можно определять угол наклона линий тока к электроду. Для этого капилляр, через который проходит ось вращения, располагается в непосредственной близости от электрода. О величине угла наклона линии тока к электроду (B) можно судить или по определению направления максимального значения разности потенциалов зонда при его повороте вокруг оси, или по двум измеренным разностям потенциалов зонда в продольном $\Delta\varphi_1$ и нормальном $\Delta\varphi_2$ направлениях к электроду. При этом

$$\operatorname{tg} B = \frac{\Delta\varphi_2}{\Delta\varphi_1}.$$

При помощи сдвоенного зонда в любой точке электрического і можно определить не только направление, но и величину вектора п ности тока. Это определение можно осуществить, отыскав максимал значение разности потенциалов зонда при его повороте, расчетам по (муле

$$D = k\Delta\varphi_{\text{макс}}.$$

Эту же задачу можно решить путем измерения разности потенциа на зонде в двух взаимно перпендикулярных направлениях $\Delta\varphi_1$ и . В этом случае величина вектора плотности тока определится по форм

$$D = k\sqrt{\Delta\varphi_1^2 + \Delta\varphi_2^2}.$$

По известной величине вектора плотности тока можно рассчи некоторые интересные, с практической точки зрения, характеристі как например, удельную мощность, развиваемую при протекании эл рического тока, и др.

Выводы

1. Все существующие способы для определения распределения п ности тока в электролите и на электродах громоздки и длительны во і мени.

2. Усовершенствованный способ измерения вектора плотности ток электролите и распределения плотности тока на электродах при пом сдвоенного зонда. Предлагаемый способ позволяет определять харак распределения тока в любой ограниченной части поля без построе сетки эквипотенциальных линий и линий тока для всего поля.

Институт инженеров транспорта
Гомель

Поступила
23.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Adams, Proc. Roy. Soc. L., 24, 10, 1876.
2. H. S. Lukens, Trans. Electrochem. Soc., **67**, 29, 1935.
3. Н. П. Федотьев, А. И. Евстюхин, Ж. общ. химии, **12**, 12, 1942.
4. R. Piontelli, G. Bianchi, Gazz. chim. ital., **79**, 646, 1949; **79**, 867, 1949; **80**, 581, 1950.
5. В. П. Машовец, Труды 2-й всесоюзной конференции по электрохимии, К. 230, 1949; Ж. прикл. химии, **23**, 66, 1950.
6. J. Steiner, Arch. techn. Messen, Jan., 8227—2, 1951.
7. R. Piontelli, G. Bianchi, K. Aletti, Z. Elektrochem., 56, 86, 1952

DETERMINATION OF THE CURRENT DISTRIBUTION IN AN ELECTROLYTE AND ON THE ELECTRODES BY THE DOUBLE PROBE METHOD

N. P. Gnusin *(Gomel')*

Summary

All existing methods of determining the current distribution in an electrolyte and the electrodes are lengthy and cumbersome. A method has been proposed for measuring current density vector in an electrolyte and the current density distribution on the el rodes with the aid of a double probe. The method is based on the differential Ohm l The process of measurement with the aid of the double probe may be carried out in a minutes, using a high resistance potentiometer. Further development of the method (use of a valve voltmeter and a recorder) should reduce the time of measurement to a seconds.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

.XXXII 1958 № 6

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЗОТА В АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОМ РАЗРЯДЕ

С. С. Васильев и М. С. Селивохина

Электрические автоколебания в зоне электрического разряда при ра-иочастотах порядка 10^6 *гц* недавно были описаны В. Л. Грановским и I. Н. Быховским [1—2]. Эти колебания наблюдались ими в ртутной дуге ри давлении паров ртути порядка нескольких миллиметров.

Осциллографическим методом нами наблюдались высокочастотные втоколебания в зоне электрического низкочастотного разряда, зажигае-юго в воздухе при давлениях, начиная от нескольких миллиметров т. ст. до атмосферного.

Экспериментальная часть

Наблюдения были выполнены на установке, изображенной на рис. 1. К одному лектроду разрядной трубки *1* подводилось высокое напряжение при посредстве про-ода *2*. Другой электрод был соединен с миллиамперметром, от которого шел провод к заземлению. Параллельно разрядной трубке *1* к высоковольтному проводу *2* был подсоединен езындукционный делитель *3*, от которого напряжение отводилось к одной из пластин осциллографа *4*. Другая пластина этого осциллографа заземлялась.

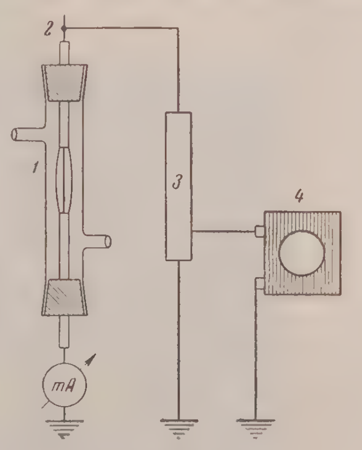


Рис. 1. Установка для наблюдения автоколебаний

На рис. 2 показана осциллограмма разряда, зажигаемого в указанной разрядной трубке от высоковольтного трансформатора, питаемого током 50 *гц*. Сила тока разряда в этом случае равна 50 mA, давление — 200 *мм* рт. ст. Как видно, здесь никаких автоколебаний нет; осциллограмма же имеет прямоугольную, а не синусоидальную форму потому, что разрядная зона оказывает проходящему току нелинейное сопротивление. На рис. 3 видно, что на прямоугольной осциллограмме появляется область, захваченная высокочастотными автоколебаниями. На рис. 4 заметно развитие этих автоколебаний. Рис. 5 показывает, что автоколебания могут распространяться по всей осциллограмме, причем этому соответствует падение напряжения горения разряда.

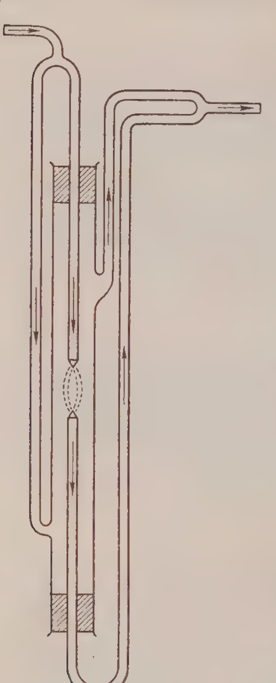
Предварительные осциллографические измерения показали, что частоты описываемых автоколебаний лежат в области 10^4—10^5 *гц*. Следует также отметить, что возникновение и исчезновение описываемых автоколебаний происходят как бы спонтанно. Это значит, что при одних и тех же условиях зажигания заряда иногда автоколебания на осциллограммах наблюдаются, иногда не наблюдаются.

Мы наблюдали также, что появлению автоколебаний иногда соответствует изменение в цвете и интенсивности спектра разряда. Отсюда ес-

тественно сделать вывод, что возникновение автоколебаний может п[
водить к изменению условий возбуждения молекул в разряде.

Возможность такого увеличения скорости возбуждения молекул п
возникновении в разряде автоколебаний была теоретически обоснована
ним из нас [3]. Было показано, что это должно иметь место при «активі
связанных» колебаниях электронов и акустических масс газа в разря
при которых энергия, теряемая колеблющимися электронами, частич
опять возвращается к ним от акустических волн, возникающих п
ударах второго рода между возбужденными и нормальными молекулам

Мы полагаем, что наблюдения, результаты которых изображены
рис. 3—5, являются подтверждением изложенных теоретических предст
лений [3], т. е. должны рассматриваться к
экспериментальное доказательство возможнос
возникновения в разряде активносвязанных к
лебаний электронов и акустических масс.


Рис. 6. Схема разрядной трубки

Следует, однако, заметить, что автоколе
ния, изображенные на рис. 3—5, при налич
тока газа через разрядную тубку оказываютс
неустойчивыми. Но при весьма больших ско
стях протока газа, когда этот проток приоб
тает турбулентный характер, мы опять набл
дали возникновение новой формы автоколе
тельного разряда. По-видимому, и в данном сл
чае имели место активносвязанные колебан
электронов и акустических масс, так как пара
лельно возникновению автоколебаний зде
наблюдалось возрастание продуктивности разр
да в отношении возбуждения молекул, сопр
вождаемое ростом скорости и энергетических в
ходов электрического окисления азота.

Указанный разряд зажигался в трубке, изображенн
на рис. 6, на котором стрелками показаны пути следов
ния газа, входившего в разрядную зону и выходивше
из этой зоны.

Расстояние между электродами было равно 4 *см*. Элек
роды применялись железные. Трубка вместе с электродам
помещалась в масляный калориметр, причем выходящи
из разрядной трубки воздух, содержащий окись азот
пропускался через медный змеевик, служивший тепл
обменником. Методика измерения электрических хара
теристик и мощности разряда, а также методика опред
ления концентрации окиси азота в выходящем из зон
разряда газа применялись те же, что и в ранее опубликованных работах [4, 5]. О
метим также, что разрядная трубка в описываемых опытах питалась от трансфо
матора, в первичной цепи которого был включен реостат, и номинальное напр
жение которого было 50 kV. Один из электродов разрядной трубки заземлялс
Во всех опытах сила тока разряда была 50 mA. Давление газа в трубке было близ
к атмосферному (620—740 *мм* рт. ст.). Скорость протока газа через разряд варьиров
лась от 6 до 1100 *л/час*.

Заметим при этом, что в опытах, проводимых при малой скорости протока га
через разряд, напряжение между электродами измерялось, как описано в работ
[4, 5], посредством присоединенной параллельно к трубке цепи, состоящей из высокоо
ного безындукционного сопротивления и электродинамического вольтметра, полн
отклонение стрелки которого требовало тока в 3 mA. Однако при больших скоростя
протока газа через разряд, когда разряд делается неустойчивым, такого рода измер
ния становятся уже затруднительными. Поэтому при больших скоростях протока га
напряжение между электродами измерялось пробойным вольтметром, присоединявши
ся параллельно этим электродам. Так как при таких измерениях определяются макс
мальные значения напряжения, то для получения эффективных значений напр
жения показания пробойного вольтметра делились на $\sqrt{2}$ *.

* Такой способ определения эффективного напряжения, конечно, является чис
условным.



Рис. 2. Осциллограмма разряда при давлении 200 *мм* рт. ст.



Рис. 3. Осциллограмма разряда, показывающая начало развития автоколебаний



Рис. 4. Осциллограмма разряда, показывающая рост автоколебаний



Рис. 5. Стационарные автоколебания, которым сопутствует падение напряжения горения разряда

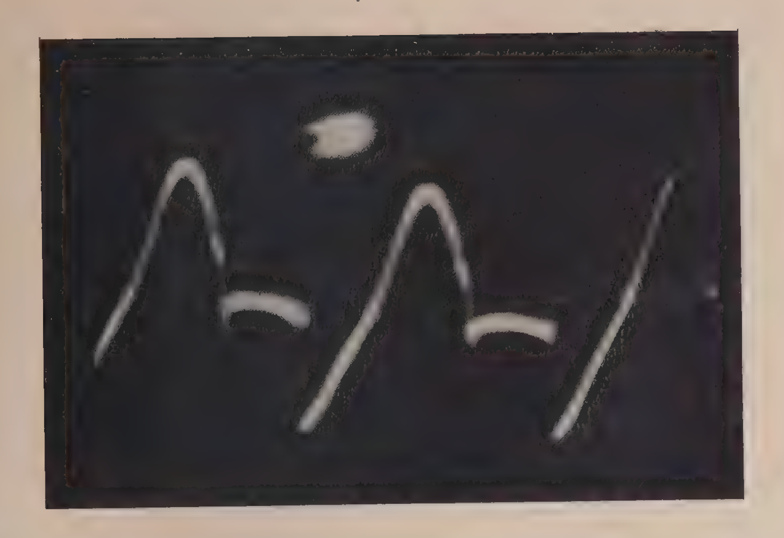


Рис. 7. Осциллограмма разряда при давлении, близком к атмосферному, в стационарных условиях

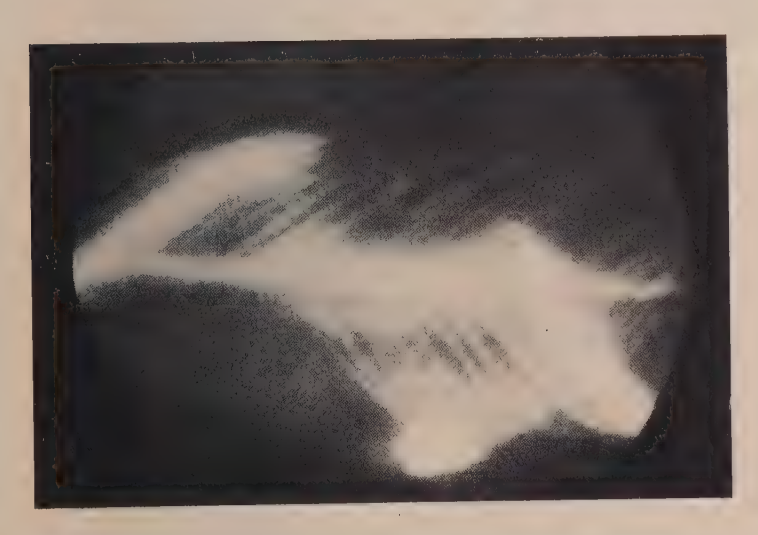


Рис. 8. Осциллограмма разряда при давлении, близком к атмосферному, при турбулентном протоке газа

Основные результаты произведенных опытов приведены в таблице. Величина v означает здесь скорость протока газа через разряд, выра-ннную в *л/час*; величина t — условное время пребывания газа в разряде, вное $t = 1/v$; величина Re — условное значение чисел Рейнольдса,

v	$t \cdot 10^3$	Re	x_i	k_0	V	U	cos φ	α	$\bar{\alpha}$
6	50	1,0	2,86	—	3 320	103	0,62	0,07	
30	33	5,0	2,66	215	3 320	103	0,62	0,34	
52	20	8,7	1,84	145	—	103	—	0,41	
100	10	16,7	1,64	240	3 500	105	0,60	0,70	средний 0,83
200	5	33,6	0,80	190	—	113	—	0,69	
225	4,45	37,8	0,82	212	—	113	—	0,73	
280	3,58	47,0	0,95	305	13 500	134	0,20	0,89	1,02
370	2,70	62,0	0,90	386	15 000	141	0,19	1,05	1,25
440	2,10	74,0	0,62	300	—	133	—	0,92	1,0
580	1,56	97,0	0,64	446	—	133	—	1,25	1,49
720	1,27	120,0	0,55	450	15 000	133	0,18	1,35	1,50
770	1,14	128,0	0,56	500	—	133	—	1,45	1,67
780	1,17	131,0	0,60	540	15 500	133	0,18	1,57	1,80
810	1,13	136,0	0,45	430	12 800	133	0,21	1,25	1,43
1035	0,96	174,0	0,42	545	—	133	—	1,45	1,82
1100	0,90	186,0	0,38	505	—	133	—	1,41	1,70

рактеризующее проток газа через разряд. Величина x_i означает объем-ый % окиси азота в газе, выходящего из разрядной трубки. Величина — константа скорости образования окиси азота в разряде, так что от-ошение $k_0/100$ показывает число литров окиси азота, образующихся в нном типе разряда в течение часа [6]; V — эффективное напряжение ежду электродами, выраженное в вольтах. U — измеренная калори-етром мощность разряда, выраженная в ваттах; cos φ — коэффициент ощности разряда; α — наблюдавшийся в данном опыте энергетический ыход окиси азота, выраженный в молях окиси азота, образующихся в азряде на 1 kW/*час* расходуемой энергии, а величина $\bar{\alpha}$ обозначает так азываемый «предельный энергетический выход», т. е. число молей окиси зота, которое в действительности образуется в данном типе разряда на kW/*час* расходуемой энергии. Наблюдаемый энергетический выход α сегда меньше «предельного» $\bar{\alpha}$, так как наряду с образованием окиси азо-а имеет место и ее частичное разложение.

Указанные в таблице числа Рейнольдса Re вычислялись на основании следующих юбражений. Как известно [7], для достаточно длинных прямолинейных трубок

$$\mathrm{Re} = 3\,\frac{v_L}{w}\,\frac{L}{\lambda}\,, \tag{1}$$

це v_L — линейная скорость протока газа, w — скорость молекул в этом протоке, — элемент длины (в нашем случае — расстояние между электродами), λ — свободный робег молекул.

Расстоянию между электродами L соответствует объем разрядной трубки $\Omega = L\pi\rho^2$, це ρ — радиус трубки. Время пребывания газа между электродами в разрядной труб-е равно

$$\tau = \frac{L}{v_L} = \frac{\Omega}{v}\,, \tag{2}$$

це v — объемная скорость протока газа. Из этого соотношения легко найти значение $_L$. Однако для расчета чисел Re надо условно принять некоторые значения величин и λ.

Замечая, что в наших опытах $L = 4$ *см*; $\pi\rho^2 \approx 4$ *см*^{2} и полагая $w \sim 5 \cdot 10^4$ [*см*] [*сек*]$^{-1}$; $\sim 10^{-4}$ *см*, из (1) и (2) получаем значение чисел Рейнольдса равным

$$\mathrm{Re} = 0{,}167\ v, \tag{3}$$

где v выражено в *л/час*. Однако необходимо иметь в виду, что получаемые по фор[м]уле (3) значения Re являются чисто условными числами, поскольку наша трубка, и[зо]браженная на рис. 6, не является достаточно длинной и содержит специаль[ные] искривления пути газа, благодаря чему проток может приобрести турбулентный [ха]рактер значительно раньше, чем в длинных трубках.

Расчет константы скорости окисления азота k_0 выполняется по формуле [6]:

$$k_0 = x_\infty v_i 2{,}3 \lg \frac{x_\infty}{x_\infty - x_i},$$

где x_∞ — концентрация окиси азота при весьма малой объемной скорости протока [га]за через разряд, выраженная в объемных процентах; x_i — концентрация окиси азо[та], выраженная также в объемных процентах, соответствующая скорости протока [га]за v_i.

Значение условного коэффициента мощности $\cos\varphi$ определялось соотношением:

$$iV \cos\varphi = U,$$

где произведение iV выражено в вольтамперах, а мощность U — в ваттах.

Энергетический выход вычисляется по формуле:

$$\alpha = \frac{v_i x_i}{2{,}24\, U} \text{ [молей] [kW / час]}.$$

Предельный энергетический выход $\bar{\alpha}$ вычислялся по формуле:

$$\bar{\alpha} = \frac{k_0}{2{,}24\, U} \text{ [молей] [kW / час]}.$$

Рассматривая таблицу, мы видим, что до скорости $v = 225$ констан[та] k_0 хотя несколько колеблется, но имеет значение, приблизительно равн[ое] $k_0 \sim 200$. Напряжение между электродами при этом равно ~ 3380 V, мо[щ]ность — $U \sim 106$ W, а энергетич[е]ские выходы для данных услови[й] оказываются обычными, достига[я] значений $\alpha = 0{,}7$. Этому со[от]ветствует и значение средне[го] предельного энергетического в[ы]хода, равное $\bar{\alpha} \sim 0{,}83$.

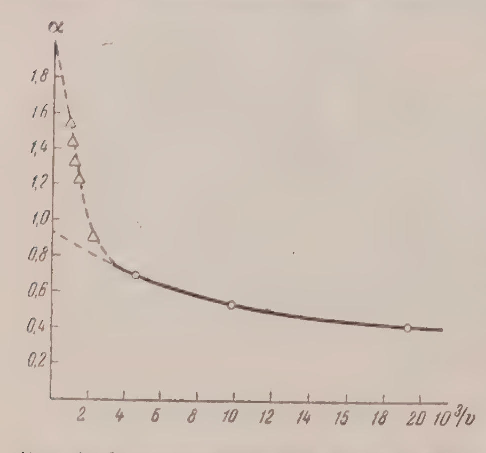


Рис. 9. Энергетические выходы при окислении азота в автоколебательном разряде

Но, начиная со скорост[и] $v = 280$ *л/час*, когда значени[я] чисел Рейнольдса приобрета[ют] значение Re $\geqslant 40$, т. е. когда пр[о]ток газа через разряд можно сч[и]тать турбулентным, кинетика пр[о]цесса окисления азота резко м[е]няется. Это выражается прежд[е] всего в росте кинетических ко[н]стант образования k_0, которы[е] достигают значений $k_0 = 545$. Рез[ко] растет напряжение между электр[о]дами, достигая значения 15 000 V. Однако мощность U меняется весьма незначительно. Поэтому значени[я] энергетических выходов в предельных энергетических выходах возр[а]стают, достигая значений $\alpha = 1{,}57$ и $\bar{\alpha} = 1{,}82$. При этом нами было о[б]ращено внимание на то, что при скоростях $v > 280$ *л/час* имеет место [не] только резкий рост напряжения между электродами, но и возникнов[е]ние интенсивных автоколебаний в разряде. Это показано на прилагаемы[х] рисунках, из которых рис. 7 изображает осциллограмму разряда, зажи[]гаемого в описанной трубке (рис. 6) при давлении, близком к атмосфе[р]ному, в стационарных условиях, а рис. 8 изображает осциллограмму ана[]логичного разряда при условии, когда проток газа через трубку дости[]гает значения 800 *л/час*. На рис. 8 видны многочисленные синусоиды, набегающие друг на друга, которым соответствуют интенсивные автоко[]лебания разряда.

Описываемые аномалии в кинетике окисления азота показаны на рис. 9, котором кружочками изображены опытные точки, соответствующие ычному типу разряда, и треугольниками — опытные точки, соответствуще турбулентному протоку газа через разряд. Видно, что, экстраполи- я энергетические выходы в обоих типах процесса для скоростей $v \to \infty$, получаем совсем различные значения предельных выходов α.

Обратим внимание, наконец, на тот столбец таблицы, в котором при- цены значения коэффициентов мощности $\cos\varphi$. Мы видим, что при ско- стях $v \leqslant 220$ значение $\cos\varphi \sim 0{,}61$. При скоростях же $v \geqslant 285$ *л/час* значе- е $\cos\varphi$ падает до значения $\cos\varphi = 0{,}20$. Это может привести к выводу, гласно которому наблюдаемый при больших скоростях протока газа ст энергетического выхода обусловливается просто возрастанием напря- ния горения разряда. Однако следует обратить внимание на то, что и практически постоянной мощности $U \sim 133$ W и при постоянном зна- нии $\cos\varphi \sim 0{,}2$ значение кинетических констант k_0 не остается постоян- м, а растет, достигая при скорости $v = 780$ *л/час* своего максималь- го значения $k_0 = 540$. Именно в этот момент и наблюдались наиболее тенсивные автоколебания в разряде. Таким образом надо прийти к зак- очению, что именно электрические высокочастотные автоколебания, зникавшие в рассматриваемом типе разряда, способствовали росту его одуктивности в отношении окисления азота.

Выводы

1. В электрическом разряде, зажигаемом в воздухе, при давлениях от скольких миллиметров рт. ст. и до давления, близкого к атмос- рному, осциллографически могут быть наблюдаемы электрические токолебания.

2. При турбулентном характере протока газа через разряд также мо- т наблюдаться интенсивные электрические автоколебания.

3. Возникновению автоколебаний соответствует рост скорости и энер- тической продуктивности процесса электрического окисления азота.

4. Описанные в данной работе явления могут рассматриваться как сперимептальное подтверждение теории активносвязанных колебаний ектронов и акустических масс газа, которая была изложена ранее [3].

Технологический институт
легкой промышленности
Москва

Поступила
29.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

. В. Л. Грановский и Л. Н. Быховский, Ж. эксп. теор. физики, 16, 823, 1946.
. В. Л. Грановский, Электрический ток в газе, ГИТТЛ, 1952, т. I, стр. 382.
. С. С. Васильев, Ж. физ. химии, 30, 2204, 1956.
. Е. Н. Еремин, С. С. Васильев и Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 8, 814, 1936.
. С. С. Васильев и Е. Н. Еремин, Уч. зап. Моск. гос. ун-та, 86, кн. 2, 65, 1946.
. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 7, 619, 1936.
. А. В. Лыков, Теория сушки, Госэнергоиздат, 1950.

THE KINETICS OF NITROGEN OXIDATION IN THE AUTOÖSCILLATING DISCHARGE

***S. S. Vasil'ev* and *M. S. Selivokhina* (*Moscow*)**

S u m m a r y

Electrical autoöscillations may be observed with the aid of an oscillograph ı an electrical discharge in air at pressures from a few *mm* Hg to near atmospheric. itensive autoöscillations may also be observed on turbulent flow of gas through the ischarge. The appearance of autoöscillations corresponds to an increase in the rate and fficiency of the electrical oxidation of nitrogen.

The phenomena described in the present report may be considered as the experimental erification of the previously set forth theory of the actively bound oscillations of elect- ns and acoustic masses of a gas (3).

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ СООТНОШЕНИ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И ФОТОХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

С. В. Горбачев и С. Ф. Белевский

Термодинамика химического равновесия не указывает, как бы достигнуто это равновесие, и не дает никаких сведений о промежуточн состояниях системы.

В отличие от термодинамического метода спектральные исследован позволяют определить энергию, необходимую для перевода молекулы возбужденное состояние за счет кванта лучистой энергии: $A + h\nu \rightarrow A$ Активированная молекула A^* может претерпеть ряд самых разнообра ных превращений, явившихся следствием первичного возбуждения, (нако спектр поглощения покажет лишь ту энергию, которая потребо лась для активирования молекулы и никак не отразит все последующ ее превращения (за исключением случаев флуоресценции и фосфоресц ции). Таким образом исследование абсорбционных спектров дает н сведения о начальном и промежуточном состоянии системы.

При изучении электрохимических процессов обычно устанавлива зависимость между скоростью процесса — силой тока i и потенциал электрода E. Однако скорость электрохимического процесса опре ляется не столько потенциалом электрода, сколько энергией активаци Последняя характеризует степень возбуждения реагирующей частиц тот энергетический барьер, по достижении которого молекула или и вступает в электрохимическую реакцию. Для процессов электрохими ского окисления-восстановления энергия активации — это степень вс буждения электронной оболочки. Отсюда ясно, что электрохимическ измерения и подсчет энергии активации могут дать энергетическую х рактеристику перехода частицы из начального в промежуточное возб жденное состояние.

Исходя из этих общих соображений, можно ожидать какую-то анал гию между результатами электрохимического и спектрального изучен систем. Установление такой связи является важным не только для иссл дования механизма фото- и электрохимических превращений, но и д возможности определения электрохимических данных по спектральны характеристикам, и наоборот.

Для целей подобного сопоставления спектральные исследования до жны проводиться в частях спектра, обусловленных электронным переходами.

Мысль о существовании глубокой связи между электро- и фотохим ческой реакциями подтверждает и рассмотрение механизма этих двух пр цессов, хотя бы и в самой общей форме.

Все электрохимические процессы обусловлены переносами зарядо Приближаясь к электроду, молекула (или ион) попадает в зону возде ствия электрического поля высокой интенсивности, что вызывает сильну деформацию и возмущение всего электронного облака молекулы, опр деляемые распределением зарядов во всей частице в целом. Такая д формация приводит к тому, что в определенной области молекулы осл

ает ее связь с электроном, и он покидает ее. Электрон может и присо-
ниться к молекуле, перейдя на нее с электрода, носителя электронов,
тот участок, где деформирующее влияние поля электрода вызвало рез-
о недостачу электронов и появление вакантных электронных уровней.
збужденная молекула может претерпеть самые разнообразные превра-
ния, первопричиной (элементарным актом) которых является отрыв
присоединение к ней электрона.

Основным результатом любой фотохимической реакции является пе-
од молекулы из одного энергетического состояния в другое; переход,
зываемый поглощением кванта лучистой энергии. В ультрафиолетовой
ти спектра это поглощение может вести к электронному возбуждению
лекулы или к полному отрыву электрона и присоединению его к моле-
ле другого вещества, находящегося в непосредственной близости от
лощающего.

Следовательно, в том случае, если поглощение ведет к фотохимиче-
ой реакции, элементарный акт взаимодействия молекулы с квантом
чистой энергии заключается в переносе электрона.

Таким образом, как в электродном процессе, так и в процессе фото-
мическом можно наметить единый элементарный акт: перенос элект-
на под действием внешнего воздействия. Это дает основания для по-
тки сопоставления результатов двух методов исследования — электро-
мического и спектрального.

Следует, однако, помнить, что у каждого из этих процессов сущест-
ет своя глубокая специфичность, не учитывать которую при подобном
поставлении невозможно.

Решающим фактором при электрохимических процессах является
ктрическое поле электрода, характеризующееся градиентом потен-
ала. При фотохимическом процессе такого поля нет, зато есть электро-
гнитное поле кванта лучистой энергии, природа и характер воздей-
вия которого на электрон и всю молекулу в целом совершенно
ые.

Можно указать и на то, что в фотохимическом процессе не происхо-
т деформации молекулы, подобной деформации при электрохимическом
оцессе. Применительно к фотохимической реакции мы не можем также
ворить о влиянии материала электродов, характере электродной поля-
зации — этих важнейших факторов, определяющих ход электрохи-
ической реакции.

Все это свидетельствует о том, что, наряду с глубокой аналогией в
ироде электро- и фотохимических процессов, между ними существуют
ачительные различия, которые являются серьезным предостережением
слишком смелого сопоставления этих двух областей исследования.

Существенная связь между электро- и фотохимическими процессами
вно привлекала внимание исследователей. Однако большинство
бот в этой области носило характер частных наблюдений или качест-
нных соображений.

Интересные идеи об аналогии между электро- и фотохимией высказывал еще
Н. Бекетов [1] на примере реакции восстановления угольной кислоты в муравь-
ую. Единство элементарного акта при фото- и электрохимическом процес-
х — перенос электрона— позволило осуществить идею своеобразного фотоаккумуля-
ра [2]. Протекающая в нем темновая реакция является электрохимической, а обрат-
я реакция на свету — фотохимической. Давно было замечено, что в результате фото-
электрохимической реакций нередко получаются одинаковые продукты. Это
будило некоторых исследователей рассматривать механизм фотохимических про-
ссов при помощи представлений, обычных для электрохимии. Так, при объяснении
ления фотосенсибилизации Бауэром [3] было высказано мнение, что молекула сен-
билизатора под действием света претерпевает пространственное разделение зарядов
уподобляется своего рода электрохимической ячейке молекулярных размеров. Сход-
во продуктов фотосенсибилизированных реакций окисления-восстановления с про-
ктами электролиза дали основания предположить, что процессы обмена электро-
ми на полюсах такой молекулы тождественны процессам, протекающим на электродах.

Некоторое соответствие между спектрами поглощения в ультрафиолетовой ласти и величинами предельных токов наблюдал Н. Е. Хомутов [4]при электрооки нии анилина. Сопоставление спектральных и электрохимических данных при вос новлении нитрозобензола проводили Гертель и Лебок [5]. Изучая связь между пол графическими данными и структурой органических молекул,Джиакометти [6] отме что под действием заместителей, которые дают более отрицательные значения абсорбционный спектр некоторых ароматических карбонильных соединений сдвига в красную сторону.

Наиболее интересные и систематические данные были получены для ряда сопря ных ароматических соединений. Маккол [7] и Лайонс [8] впервые обратили внима и обсудили примерно линейное соотношение между значениями $E_{1/2}$, полученн при полярографическом восстановлении этих соединений, и величинами, характ зующими энергию низшей незанятой π-электронной орбиты, вычисленную по мет молекулярных орбит [9]. Аналогичная линейная связь была отмечена и для некото ароматических альдегидов и нитросоединений [10].

Более тщательное рассмотрение этой зависимости было сделано А. Пульман Б. Пульманом и Ж. Бертье [11], которые предположили, что значения $E_{1/2}$ могут важные соотношения со спектроскопическими данными, это было затем подтвержд Уотсоном и Матсеном [12], которые обнаружили линейную зависимость между и частотами, соответствующими первым сильным абсорбционным пикам для ряда ряженных ненасыщенных соединений, при этом с ростом $E_{1/2}$ возрастала и энер поглощенного кванта. Бергман [13], откладывая значения $E_{1/2}$ для первой волны становления некоторых полициклических ароматических соединений против $\tilde{\nu}$ пер p-полосы абсорбционного спектра, также получил прямую линию для каждой гр пы углеводородов.

Этот материал подробно обсудили Хойтинк и ван-Схотен [14], уделившие внима как теоретическому обоснованию полученной линейной зависимости, так и ее ка ственной интерпретации.

Во всех этих работах были использованы данные, полученные при восстановле сопряженных углеводородов на капельном ртутном катоде. При этом авторы осно вались на предположении, что потенциалопределяющей стадией является обрати реакция присоединения электрона к восстанавливающейся молекуле.

В настоящей работе мы попытались установить связь и сопостав результаты электрохимического и спектрального методов исследован при восстановлении некоторых, главным образом, ароматических н росоединений на твердом катоде, что давало возможность отметить вл ние материала катода на ход процесса и приблизить электролиз к реал ным условиям.

Для нас существенно прежде всего, что в ароматических соединени первоначально при поглощении света возникает электронновозбужд ная молекула, в то время как в фотохимических реакциях простых мо кул первичный акт поглощения чаще всего связан с расщеплением мо кулы, а не с электронным возбуждением ее. Кроме того, ароматическ нитросоединения испытывают под действием поглощаемого ими св реакцию восстановления необратимого типа [15] (т. е. так же, как и п электровосстановлении). Особенно вероятен такой процесс в присут вии донора электронов. В определенных условиях роль донора элект нов могут выполнять многие вещества, в том числе и спирты [16]. П этому можно предположить, что в водно-спиртовых растворах нитрос динения фотогидрируются за счет «лабильного» атома водорода груп —CH_2 спирта. Согласно же взглядам А. Н. Теренина [15] процесс фо восстановления органических веществ в присутствии донора электрон заключается в раздельном переносе на восстанавливающуюся молеку электрона и протона.

Катодный процесс восстановления нитросоединений протекает, вер ятно, по пути взаимодействия электронов катода с электроположительн ми группами реагирующих молекул. Вслед за актом разряда происход процесс гидрирования нитросоединений за счет ионов водорода. Так механизм был установлен Н. А. Изгарышевым и А. А. Петровой [1 для электровосстановления нитрометана в водных средах. Описанн механизм катодного восстановления особенно вероятен для веществ, м лекулы которых обладают большим дипольным моментом. Ароматическ

[ни]тросоединения являются именно такими веществами. По данным [...] А. Войткевича [18] дипольный момент для молекул этих соединений [ле]жит в диапазоне 3,1—4,8·10 [18] эл. ст. единиц.

Таким образом электро- и фотохимические реакции восстановления [ни]тросоединений значительно сближаются между собой за счет протекания сходного элементарного процесса: раздельного переноса на [во]сстанавливающуюся молекулу электрона и протона. В первом слу[ча]е донором электронов является катод, во втором — молекула спирта.

В качестве объектов исследования были выбраны нитробензол, *п*-нитро[то]луол, *п*-нитроанилин, *м*-нитроанилин, *о*-нитрофенол, *м*-нитрофенол [и] нитрометан.

Исходными продуктами служили продажные реактивы различной степени чисто[ты]. Нитрометан был синтезирован из хлоруксусной кислоты и нитрита натрия [19]. [Тв]ердые вещества очищались многократной перекристаллизацией из этилового спирта. [Ни]тробензол и нитрометан были подвергнуты двукратной перегонке. Степень чистоты [ве]щества определялась по температуре его плавления или кипения, расхождение ко[тор]ой со справочными данными не более чем на 1° считалось удовлетворительным. [Чи]стота жидких веществ контролировалась, кроме того, по значению коэффициента [пр]еломления.

Для исследования применялись 0,1 *M* растворы нитросоединений. Состав раство[ри]теля для ароматических соединений: 1 часть H_2O + 4 части C_2H_5OH. Кислотность [ра]створов —0,025 *N* HCl. Все основные измерения для нитрометана проводились в [о]дном растворе той же кислотности.

В настоящей статье излагаются результаты электрохимических измерений, которые [пр]оводились по обычной компенсационной схеме на потенциометре П-4. Для электро[ли]за применялся Н-образный сосуд с пористой диафрагмой, разделяющей анодное [и] катодное пространства. Электролизер помещался в водяной термостат, поддерживаю[щи]й необходимую температуру при электролизе с точностью ±0,5°. Катодом служила [пл]астинка из гладкой платины с рабочей поверхностью 0,42 *см*², на которую электро[ли]тически наносилось покрытие Sn или Cu. Катод соединялся с нормальным кало[ме]льным полуэлементом при помощи сифонной трубки, вделанной в катод с задней сто[ро]ны, проходящей сквозь него через отверстие с диаметром 0,6 *мм* таким образом, [чт]о кончик трубки и рабочая поверхность катода были в одной плоскости. Обратная [ст]орона платиновой пластинки и ее края были оплавлены стеклом. Анодом была пла[ст]инка из Pt.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые восстановления нитро[со]единений на катоде из Sn при 25° С.

Все кривые для ароматических нитросоединений носят одинаковый [х]арактер, будучи лишь сдвинуты относительно друг друга на величину [по]рядка 15—20 mV. При данной плотности тока каждое вещество восста[на]вливается при своем определенном потенциале. Исключением является [*м*]-нитроанилин, потенциал восстановления которого практически со[вп]адает с потенциалом восстановления *п*-нитротолуола.

Предельный ток для ароматических нитросоединений наступает уже [п]ри небольших плотностях тока и лежит в области от 1,1 до 1,8 mA/*см*², [з]а исключением *м*-нитроанилина, для которого предельный ток наблю[д]ается уже при i_k = 0,8 mA/*см*².

Совершенно иной характер имеет поляризационная кривая восстанов[ле]ния нитрометана, которое идет при более положительном потенциале, [м]ало изменяющемся с ростом плотности тока. Значительно выше лежит [и] область предельного тока.

Продукты восстановления всех нитросоединений (кроме *о*-нитрофе[н]ола) не меняют окраску католита, который в течение электролиза либо [о]стается бесцветным, либо сохраняет окраску исходного вещества.

Условия электролиза (температура 25° С, кислая среда, Sn-катод) да[ю]т основания полагать, что восстановление изученных ароматических [н]итросоединений идет преимущественно до анилина и соответствующих [е]го производных. При электролизе *о*-нитрофенола на катоде замечено [о]бразование жидких буро-коричневых веществ. Появление подобных [п]родуктов, свойственных процессу электровосстановления *о*-нитрофено[л]а, было замечено еще Лёбом [20].

Основным продуктом восстановления нитрометана при 25° С на ка де из Sn в солянокислой среде является, по данным А. А. Петровой [2 β-метилгидроксиламин.

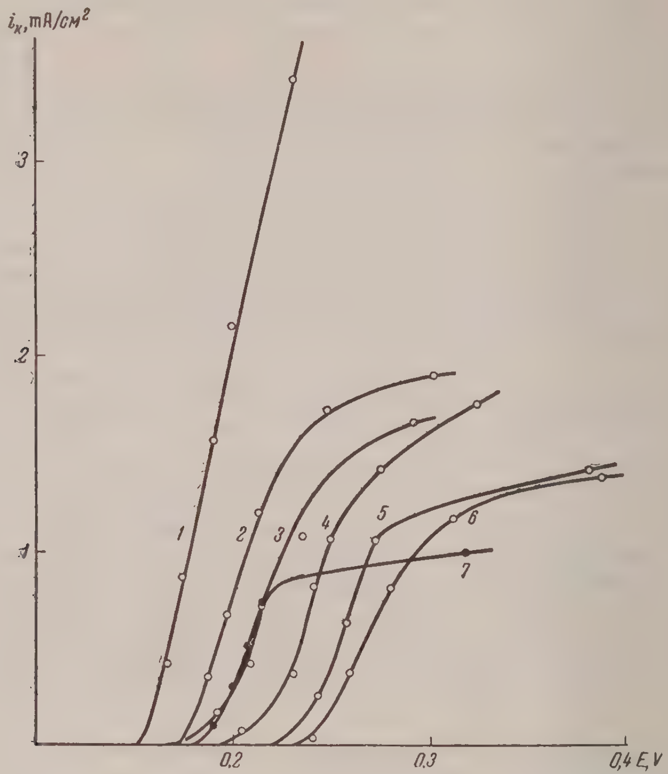


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления нитросоединений на Sn-катоде при 25° С. 1— нитрометан; 2—нитробензол, 3 — п-нитротолуол; 4 — м-нитрофенол; 5 — о-нитрофенол; 6 — п-нитроанилин, 7 — м-нитроанилин

Полученные поляризационные кривые дают следующие величины п тенциалов электрохимического восстановления нитросоединений для ра личных плотностей тока.

Таблица 1

Потенциалы восстановления на Sn-катоде в милливольтах

Вещество	Плотность тока $i_к$, mA/см²			
	0,4	0,6	0,8	1,0
Нитрометан	167	172	176	180
Нитробензол	191	197	203	209
п-Нитроанилин	263	272	281	290
м-Нитроанилин	205	212	—*	—*
м-Нитрофенол	234	239	242	248
о-Нитрофенол	250	257	264	270
п-Нитротолуол	208	214	219	224

* — область предельного тока.

Приведенные данные показывают, что деполяризующее действие исследуемых нитросоединений при электрохимическом восстановлении на катоде из Sn возрастает в ряду:

п-нитроанилин — *о*-нитрофенол — *м*-нитрофенол — *п*-нитротолуол — *м*-нитроанилин — нитробензол — нитрометан.

Поляризационные кривые, полученные на медном катоде (рис. 2), значительно отличаются от аналогичных кривых восстановления нитросоединений на катоде из Sn.

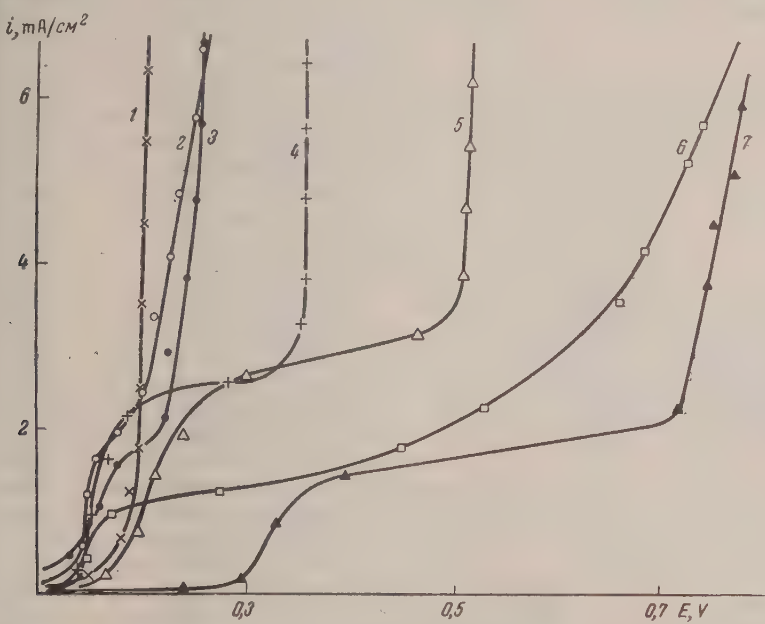


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления нитросоединений на Cu-катоде при 25°C: *1* — нитрометан; *2* — нитробензол; *3* — *о*-нитрофенол; *4* — *п*-нитротолуол; *5* — нитрофенол; *6* — *м*-нитроанилин, *7* — *п*-нитроанилин

Здесь прежде всего следует отметить большой диапазон потенциалов, в области которых идет восстановление различных нитросоединений. Если на Sn-катоде все поляризационные кривые укладываются в интервал 100 mV, то на катоде из Cu поляризационные кривые занимают область в 600 mV.

После резкого увеличения потенциала в области малых плотностей тока поляризационные кривые, начиная с 0,2—0,3 mA/*см*², круто поднимаются вверх, что отвечает определенному процессу электрохимического восстановления, который затем сменяется другим процессом, идущим при более высоком потенциале. Этот этап выражается скачком потенциала — перегибом на поляризационной кривой. Точка перегиба соответствует изменению направления реакции восстановления, которая для нитросоединений идет обычно в несколько стадий и носит сложный характер. Начиная с $i_к = 3{,}0$ mA/*см*², все кривые выравниваются и приобретают сходный характер, потенциалы восстановления при этом мало изменяются с ростом плотности тока.

При восстановлении *о*-нитрофенола на катоде из Cu образуются такие же буро-коричневые продукты, как и на Sn-катоде. Остальные вещества свой цвет в процессе восстановления не меняют.

Значения потенциалов восстановления для различных нитросоединений

определялись на участках поляризационных кривых выше 3,0 mA/см
Эти данные приводятся в табл. 2.

Деполяризующее действие нитросоединений на медном катоде возрастает в ряду:

п-нитроанилин — *м*-нитроанилин — *m*-нитрофенол—*п*-нитротолуол—*о*-нитрофенол нитробензол — нитрометан.

Таким образом выбранные для исследования нитросоединения имею заметные различия в потенциалах восстановления как на Sn, так и на Cu в широком диапазоне плотности тока. Учитывая, что воспроизводимость результатов измерений на Sn-катоде составляла ± 5 mV, а на Cu-катоде ± 10 mV, разница в потенциалах восстановления для этих веществ достаточно велика для возможности сопоставления полученных поляризационных кривых со спектральными данными.

Таблица 2

Потенциалы восстановления на Cu-катоде в милливольтах

Вещество	Плотность тока i_k, mA/см²		
	4,0	5,0	6,0
Нитрометан	200	201	202
Нитробензол	222	237	252
п-Нитроанилин	754	772	790
м-Нитроанилин	683	721	758
м-Нитрофенол	488	490	494
о-Нитрофенол	242	250	254
п-Нитротолуол	358	358	358

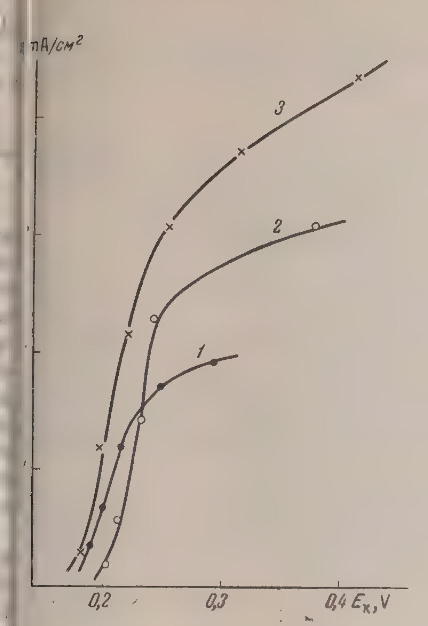
Изучение температурной зависимости скорости электролиза и подсчет энергии активации электрохимической реакции восстановления нитросоединений могли дать указания на характер катодного процесса и послужить ценным материалом для сопоставления электрохимических и спектральных данных.

С этой целью для ароматических нитросоединений были проделаны поляризационные измерения при 25, 40 и 55° С на катоде из Sn. Электродом сравнения здесь также служил 1,0 *N* каломельный полуэлемент, выдерживаемый при температуре электролиза. На рис. 3 и 4 приведены результаты этих измерений для нитробензола и *м*-нитрофенола (температурная зависимость скорости восстановления других изученных ароматических нитросоединений носит аналогичный характер).

Полученные результаты свидетельствуют о сложном влиянии температуры на скорость электродной реакции. В литературе нет достаточно систематических данных о влиянии температуры на скорость электровосстановления нитросоединений. Однако сложный характер этой реакции, включающей в себя несколько этапов химических и электрохимических превращений, приводит, по-видимому, к тому, что с изменением температурных условий изменяется не только скорость, но и направление этих превращений, а это влечет за собой изменение катодного потенциала и скорости восстановления в целом. Поэтому не представляется возможным сколько-нибудь надежно рассчитать энергию активации этого процесса и сделать обоснованные выводы о природе катодной поляризации.

Поляризационные кривые для нитрометана, полученные на Sn-катоде при 10, 25 и 40° С представлены на рис. 5. С ростом температуры потенциал восстановления смещается в сторону менее отрицательных значений, а предельная плотность тока повышается. График зависимости $\lg i_k$ от $1/T$ (рис. 6) дает возможность определить эффективную энергию активации реакции электровосстановления нитрометана. Точки на рис. 6 удовлетворительно ложатся на прямую в широком диапазоне потенциалов.

Энергия активации, определяемая по углу наклона этих прямых к оси абсцисс, независимо от потенциала, имеет значение, равное 4500 *кал*, что соответствует энергии активации вязкого потока, т. е. эффективной энергии активации диффузионного процесса.



…с. 3. Температурная зависимость …орости электровосстановления нитро…изола на Sn-катоде: *1* при 25; *2* — при 40 и *3* — при 55° C

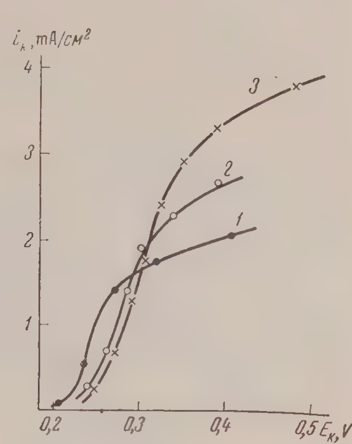
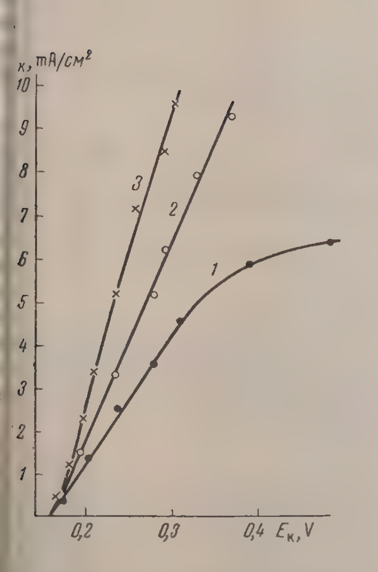


Рис. 4. Температурная зависимость скорости электровосстановления *м*-нитрофенола на Sn-катоде: *1* — при 25, *2* — при 40 и *3* — при 55° C



…іс. 5. Температурная зависи…ость скорости электровосстанов…ения нитрометана на Sn-катоде: …–10, *2* — при 25 и *3* — при 40°C

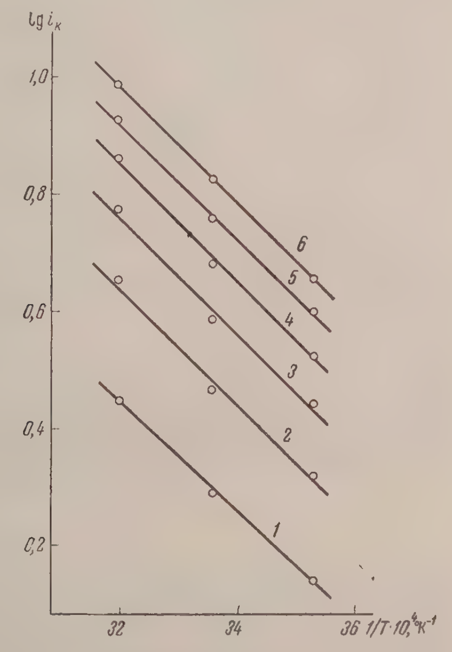


Рис. 6. Зависимость lg $i_к$ от $1/T$: *1*—0,2; *2*—0,22; *3*—0,24; *4* — 0,26; *5* — 0,28 и *6* —0,30 V

Таким образом на основании полученных данных можно считать, определяющим фактором электродного процесса при восстановлении ни метана в данных условиях является концентрационная поляриза

Выводы

1. Изложены общие соображения об аналогии между электрохи ческими и фотохимическими процессами и намечены пути возможного поставления результатов элетрохимического и спектрального мето исследования.

2. Получены поляризационные кривые электрохимического вос новления некоторых нитросоединений на Sn- и Cu-катодах. Отмечен различие в потенциалах восстановления исследуемых веществ созд благоприятные условия для проведения сопоставления электрохимичес и спектральных данных.

3. Температурная зависимость скорости электролиза при восста лении ароматических нитросоединений носит сложный характер, что позволяет сделать определенного вывода о природе катодной поляриза и величине энергии активации.

4. На основании зависимости скорости процесса восстановления нит метана от температуры получена величина энергии активации, рав $\sim$4500 *кал*, что позволяет предположить концентрационный харак поляризации.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
31.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бекетов, Тр. О-ва физ.-хим. наук при Харьковск. ун-те, 39, 2, 1
2. Chr. Winther, Z. Electrochem., 18, 138, 1912.
3. E. Baur, Helv. chim. Acta, 1, 186, 1918; Z. Phys. Chem., (B), 16, 465, 1932.
4. Н. Е. Хомутов, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1948.
5. E. Hertel, F. Lebok, Z. phys. Chem., (B) 947, 315, 1940.
6. G. Giacometti, Atti Accad. naz. Lincei Rend., Cl. sci., fis. mat. e natur, 18, 1 1955.
7. A. Maccoll, Nature, 163, 178, 1949.
8. L. Lyons, Nature, 166, 193, 1950.
9. E. Hückel, Int. Conf. on Physics, 2, 9, London, 1935.
10. S. Koide, I. Tachi, J. Electrochem. Soc. Japan, 23, 522, 1955.
11. A. Pullman, B. Pullman, G. Berthier, Bull. Soc. chim., 17, 591, 19
12. A. Watson, F. Matsen, J. Chem., Phys., 18, 1305, 1950.
13. J. Bergman, Trans. Farad. Soc., 50, 829, 1954.
14. G. J. Hoijtink, J. van Schooten, Rec. trav. chim., 71, 1089, 1952; 72, 6 903, 1953; 73, 355, 1954.
15. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947.
16. Ch. Weizmann, Y. Hirschberg, E. Bergmann, Nature, 141, 10 1938; J. Amer. Chem. Soc., 60, 1530, 1938.
17. Н. А. Изгарышев, А. А. Петрова, Ж. физ. химии, 24, 745, 1950.
18. С. А. Войткевич, Ж. физ. химии, 26, 867, 1952.
19. «Синтезы органических препаратов», Сб. 1, ИИЛ, 1949.
20. W. Löb, Z. Electrochem., 3, 46, 1896; Ber., 29, 1894, 1896.
21. А. А. Петрова, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1949.

POLARIZATION DURING CATHODIC REDUCTION IN THE LIGHT OF THE PROBLEM OF THE RELATIONSHIP BETWEEN ELECTROCHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL PROCESSES

S. V. Gorbachev **and** ***S. F. Belevskiĭ*** *(Moscow)*

Summary

General considerations are presented on the analogy between electrochemical a photochemical processes and ways are outlined for the possible comparison of the resu of electrochemical and spectral methods of investigation. Polarization curves for t electrochemical reduction of some nitro compounds on Sn and Cu cathodes ha been obtained. The observed differences in the reduction potentials of the substan facilitates the comparison between electrochemical and spectral data. T temperature dependence of the rate of electrolysis during the reduction of aroma nitro compounds is of a complicated character which does not allow a definite conc sion to be made as to the nature of the cathodic polarization and the value of the acti tion energy. On the basis of the temperature dependence of the reduction of nit methane the activation energy was found to be about 4 500 *cal.*, indicating the pola zation to be of a concentration character.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

ОБ ИЗОПИЕСТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЧИСЛЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

С. А. Павлова и И. И. Твердохлебова

Сущность изопиестического метода определения молекулярного веса ществ в растворе, впервые предложенного Бергером [1], заключается следующем: если взять закрытый сосуд и в него поместить растворы двух летучих веществ в одном и том же растворителе, отделенные друг от руга воздушным пространством, то, если первоначально давление пара астворителя над одним раствором было отлично от давления пара над ругим раствором, растворитель из раствора с большим давлением пара удет переходить в раствор с меньшим давлением пара до тех пор, пока авления пара над растворами не уравняются. Тогда, согласно закону аули, молярные доли растворенного вещества в одном и другом растворах будут равны:

$$N_1 = \frac{p_1}{p_0} \text{ и } N_2 = \frac{p_2}{p_0}, \tag{1}$$

де N_1 и N_2 — молярные доли растворенных веществ, соответственно первом и втором растворах; p_0 — упругость пара чистого растворителя; $_1$ — упругость пара растворителя над первым раствором; p_2 — упругость ара растворителя над вторым раствором. Если упругости пара обоих астворов равны $p_1 = p_2$, то равны и молярные доли растворенного вещества в этих растворах

$$N_1 = N_2 \tag{2}$$

оскольку

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_\text{p}}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_\text{p}}, \tag{3}$$

де n_1 и n_2 — числа молей соответствующих растворенных веществ; $_\text{p}$ — число молей растворителя; а для n_1 и n_2 имеем

$$n_1 = \frac{c_1}{M_1} V_1; \quad n_2 = \frac{c_2}{M_2} V_2, \tag{4}$$

де c_1 и c_2 — соответственно концентрации растворенных веществ в пером и втором растворах; V_1 и V_2 — объемы растворов; M_1 и M_2 — моекулярные веса растворенных веществ, то из уравнения (2) при использовании уравнений (3) и (4) получим

$$\frac{c_1 V_1}{M_1 (n_1 + n_\text{p})} = \frac{c_2 V_2}{M_2 (n_2 + n_\text{p})}. \tag{5}$$

При концентрациях $\leqslant 0{,}05\%$ * n_1 (и соответственно n_2) малы по сравнению с n_p, поэтому можно принять, что

$$\frac{V_1}{n_1 + n_\text{p}} \approx \frac{V_2}{n_2 + n_\text{p}}, \tag{6}$$

* При этих концентрациях растворы полимеров практически подчиняются закону аули. Для очень низкомолекулярных полимеров возможно применять изопиестиеский метод при концентрации порядка 1%.

тогда

$$\frac{c_1}{M_1} = \frac{c_2}{M_2}.$$

Беря в качестве первого раствора раствор вещества с заранее изве ным молекулярным весом — эталон и зная концентрации обоих раст ров, из уравнения (7) можно найти молекулярный вес исследуемого щества

$$M_и = \frac{c_и M_э}{c_э}, \quad ($$

где $c_э$ и $c_и$ — соответственно концентрации эталона и исследуемого веществ $M_э$ и $M_и$ — соответственно молекулярный вес эталона и исследуемого щества.

Методы измерения. В настоящее время существуют микр и макрометоды изопиестического определения молекулярных весов.

В микрометодах [1—5] при использовании в качестве прибора к пилляров измеряются начальные концентрации растворов и молекуля ный вес определяется методом встре ного приближения: берутся небол шие объемы (капли) растворов этало ного вещества нескольких концентр ций и одна концентрация исследуемо вещества, т. е. берется широкий диап зон значений давлений пара и по н правлению дистилляции судят о вел чине искомого молекулярного вес Схематически это представлено в табл.

Таблица 1

c эталона, %	Характер изменения концентрации	
	исследуемого вещества	эталона
a	+	—
b	+	—
c	—	+
d	—	+

Примечание. + — увеличение концентрации, — — уменьшение концентрации.

Как видно из табл. 1, между концен рациями b и c должна лежать иском равновесная концентрация.

Поэтому для уточнения значени равновесной концентрации снова беру несколько концентраций эталона, л жащих теперь уже в узком интервале между b и c.

Таким образом, сравнительно быстро удается определить с точность до 1—3% [5] равновесную концентрацию.

В макроопределениях, из которых наибольшего внимания заслуж вает метод салазок Зигнера [6], измеряются конечные равновесные ко центрации растворов, из которых определяют величину молекулярно веса исследуемого вещества.

Определять равновесные концентрации в макро- и микрометодах мож как объемным [6—11], так и весовым способом [12—17]. Нами был применены различные, описанные в литературе, приемы определени молекулярного веса изопиестическим методом, а также внесены некот рые изменения.

Подготовка растворителей, эталонов и ис следуемых веществ. Было проверено и подтверждено, что пр меняемые растворители, эталоны и исследуемые вещеста не должны с держать даже следов влаги или других низкомолекулярных примесе В качестве эталонов применялись следующие вещества (табл. 2). Пар дибромбензол и азобензол перед употреблением перекристаллизовывали и сушились в вакуум-сушилке до постоянного веса. В качестве исследу мых веществ применялись сами эталоны, а также переосажденные ил фракционированные полимеры, высушенные до постоянного веса. Мол кулярные веса этих веществ одновременно были определены другими м тодами и приводятся в соответствующих таблицах.

Результаты измерений. Проведенные исследования по-
..али, что весовое определение с применением вакуум-эксикатора [16,
.. не дает точных результатов, вследствие невозможности устранить

Таблица 2

Вещество	Молекулярный вес		Температура плавления, °C
	вычисленный	найденный криоскопически	
n-Дибромбензол	236	234	87—88
Азобензол	182	177	67,5—68
1,20-эйкозандиол-бензоат *	522	505	59—59,5

* Эйкозандиолдибензоат был получен бензоилированием в пиридиновом растворе [18].

В результате анализа найдено: C—78,17 и 78,28%; H—9,65 и 9,57%, вычислено для $C_{34}H_{50}O_4$, C—78,16%, H—9,58%.

..ери растворителя в процессе взвешивания. В связи с этим нами были ..робованы различные видоизменения приборов, которые в процессе

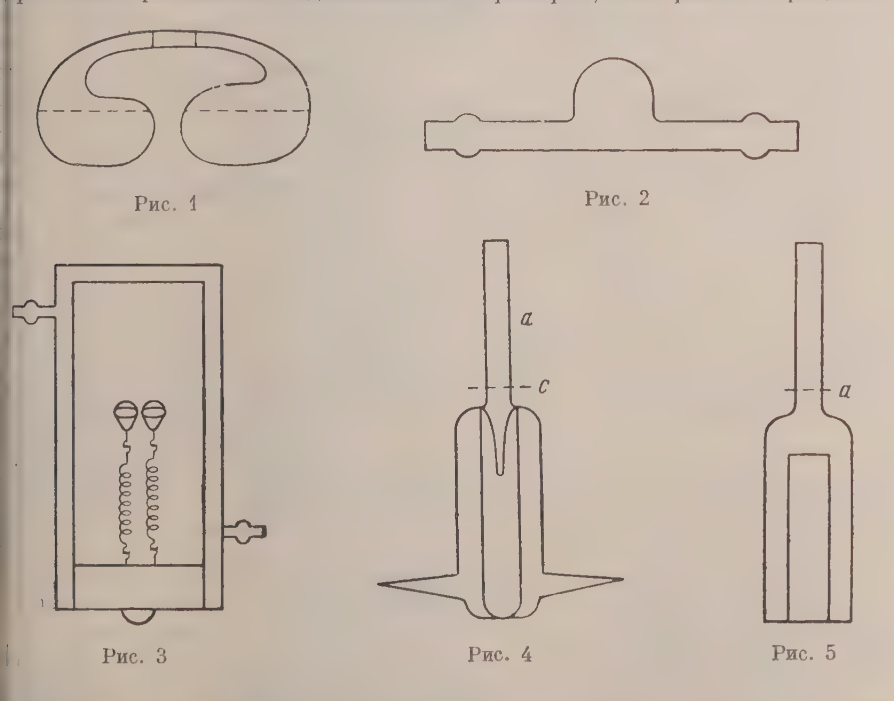


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3 Рис. 4 Рис. 5

..стилляции взвешивались, и при использовании которых потери ..створителя были значительно затруднены. Например, 2 шара емкостью ..—15 *мл* соединялись друг с другом Г-образной отводной трубкой со ..ифом (рис. 1); во избежание испарения растворителя между этими ша..ми ставилась переходная склянка, наполненная растворителем (рис. 2).

Однако проделанные опыты показали, что при использовании весо..го метода определения нельзя измерять концентрации вне прибора, в ..тором идет процесс дистилляции.

Определение веса раствора в процессе дистилляции при строгой г метичности прибора, вероятно, с наибольшей точностью можно про вести, используя сдвоенные весы Мак-Бэна (рис. 3).

Объемные изопиестические методы требуют установления равно сия [6—11], на что неизбежно затрачивается очень длительное вре

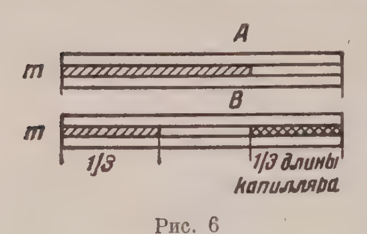


Рис. 6

Поэтому мы применяли объемное опр ление, используя упомянутый выше, тод встречного приближения что по лило резко сократить продолжительно опытов.

Оказалось, что применение сала Зигнера [6], при очень строгом тер статировании, дает возможность опре лять молекулярные веса с удовлетво тельной точностью (табл. 3 и 4).

Замена салазок сосудами другой формы (рис. 4 и 5) не привела к вышению точности. Наиболее удобным и точным методом оказалось мик определение молекулярных весов по методике Бергера-Раста [2, с некоторыми изменениями (рис. 6).

Таблица 3

Вещество	Молекулярный вес				Эталон
	вычисленный	найденный криоскопически	найденный изопиестически	Средний	
п-Дибромбензол	236	234	280 200 237	239	*п*-Дибромбензол » »
Азобензол	182	177	180 175 188	181	Азобензол » Эйкозандиолдибензоат

Таблица

Полимер	Концентрация раствора исследуемого вещества	Эталон	Молекулярный вес, найденный изопиестически	Температура термостата	Длительность определения в часах	Молекулярный вес, найденный вискозимет-
Полиэтилен себацинат (переосажденный)	0,482	*п*-Дибромбензол	5,480	45	142	6,0
	0,502	*п*-Дибромбензол	5,780	45	60	6,0
Сополимер акрилонитрила (19%) и метилметакрилата (81%) (переосажденный)	0,0494	*п*-Дибромбензол	48,400	45	60	50,0

Капилляр, длиной 40 *мм*, внутренним диаметром не больше 1 помещали концом *m* в раствор исследуемого вещества и набирали р твор до определенного уровня (рис. 6, *а*). Затем, закрывая конец *m*, на рали раствор эталона (рис. 6, *в*) и запаивали оба конца (при примене в качестве растворителя этилового спирта — пицеином; метилового с рта — полиамидоэфиром из себациновой кислоты и моноэтаноламин бензола — расплавленным жидким стеклом в смеси с $CaCl_2$).

При этом почти совсем исключалось смешивание первого раствора вторым и повышалась точность определения.

Заплавленные капилляры, в свою очередь, помещались в двухстен-
і стеклянный термостат. Повышение температуры очень ускоряет
цесс установления равновесия, но температура термостата не должна
вышать температуры кипения применяемого растворителя.

Величину капель замеряли на компараторе ИЗА-2 с точностью до
юго микрона.

Для установления точности определения были проведены опыты с
бензолом и эйкозандиолдибензоатом, молекулярные веса которых
ли точно известны по формулам.

Молекулярный вес определялся методом встречного приближения,
чем в самых узких интервалах встречных концентраций равновесная
центрация находилась путем интерполяции [3]. Температура термо-
та поддерживалась равной 40°.

Получены следующие результаты (табл. 5).

Таблица 5

Вещество	Молекулярный вес		Растворитель и концентрац. исслед. раствора, %	Эталон
	вычисленный	найденный изопиестически		
Эйкозандиолбензоат	522	547 534	Этанол 0,248%	Азобензол
То же	522	568	Бензол 0,501%	»

Таблица 6

Полимер	Мол. вес, найденный изопиестически	Эталон	Растворитель	Концентр. исслед. раствора, %	Примечание
Полимер диэпоксибу-а и гексаметилендиа-на (переосажденный)	4 950 5 260 5 000	Эйказандиолдибензоат	96% этанол	0,05	Молек. вес, найденный по светорассеянию 7300
Тройной сополимер зола, хлорбензола и хлорэтана (фракция)	1 560 1 520 1 500	Азобензол	Бензол	0,95	
Полиамид Г-669	17 700 17 200	Эйкозандиолдибензоат	Абс. метиловый спирт	0,407	Молек. вес, найденный эбуллиоскопически 15 700

Выводы

1. Исследована и показана возможность определения молекулярных
сов в интервале значений до 50 000 при помощи изопиестического мето-
.. Таким образом, этим методом возможно определять молекулярные ве-
веществ в тех случаях, когда осмометрия не может быть применена.

2. Показано, что применение салазок Зигнера может дать удовлет-
рительные результаты только при очень строгом термостатировании и
лько при применении очень сухих и очень чистых растворителей,
алонов и исследуемых веществ.

3. Наиболее удобной, точной и наименее чувствительной к чистоте
астворителей, эталонов и исследуемых веществ можно считать видоиз-

мененную нами методику Бергера-Раста, при использовании кото были получены вполне удовлетворительные результаты для вещ с молекулярным весом до 17 000.

Авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому за постоянн помощь и консультации в работе.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений
Москва

Поступила
8.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Coesar, N. S. Gruenhut, M. L. Cushing, J. Amer. Chem. S 69, 617, 1947.
2. G. Barger, J. Chem. Soc., **85**, 286, 1904.
3. G. B. Niederl, D. K. Kasanof, Mikrochemie, **34**, 132, 1949.
4. G. B. Niederl, M. Levy, Science, **92**, 225, 1940.
5. K. Rast, Ber. dtsch. chem. Ges., **54**, 1979, 1921.
6. R. Signer, Instus. liebigs. annalen der chemie, Band 478, Heft 3, 246, 1930
7. L. R. Parrette, J. Pol. Sci., 15, 447, 1955.
8. N. Lasseire, D. Dickinson, J. Amer. chem. Soc., **61**, 54, 1939.
9. E. R. Clark, Annal. chem., **13**, 820, 1941.
10. C. E. Childs, Analyst. chem., **26**, 1963, 1954.
11. L. M. White, R. T. Morris, Annal. chem., **24**, 1063, 1952.
12. C. J. Nievwenburg, I. W. L. van Ligten, Analit. chimica Acta, vol № 1, 66, 1953.
13. By Sampat Dayal Iha, Eric Riedal Kolloid - Z., 143, № 1, 36, 1955.
14. By Robert Wright, Analyst, **73**, 387, 1948.
15. Karl Schwarz, Monatschefte für Chemie, **53**, 926, 1929.
16. D. A. Sinclair, J. Phys. Chem., **37**, 4—6, 495, 1933.
17. A. Robinson, A. Sinclair, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 7—9, 1830, 1934.
18. Л. Гаттерман, Г. Виланд, «Практические работы по органической мии», 1948, стр. 167.

THE ISOPIESTIC METHOD OF DETERMINING MEAN MOLECULAR WEIGHT

S. A. Pavlova and ***I. I. Tverdokhlebova*** *(Moscow)*

Summary

The determination of molecular weights by the isopiestic method has been inve gated and the possibility has been shown of using this method to determine weig over the range up to 50 000.

Zigner slides have been shown to give satisfactory results with low molecular c pounds. On determining the molecular weights of high molecular compounds a large s tering of values of difficultly explainable cause is often obtained.

A modification of Rust's method proposed by the authors gives satisfactory res for molecular weights up to 17000.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА

З. А. Синицына и Х. С. Багдасарьян

Одним из авторов настоящей статьи [1] было показано, что фотопо- імеризация метилакрилата в массе протекает с постоянно нарастающей :оростью. Однако при разбавлении метилакрилата этилацетатом (не еньше 1 : 1) практически сразу устанавливается стационарная началь- ıя скорость полимеризации. В этих условиях из зависимости средней :ины полимерных цепей P от скорости полимеризации v согласно урав- нию [1]

$$\frac{1}{P} = \frac{k_0}{k_\text{р}^2}\frac{v}{M^2} + \frac{k_\text{м}}{k_\text{р}} \qquad (1)$$

ыли определены значения констант $k_\text{р}/k_0^{1/2}$ и $k_\text{м}/k_\text{р}$ ($k_\text{р}$, k_0 и $k_\text{м}$ — кон- анты скоростей реакции роста, бимолекулярного обрыва и передачи :пи через мономер).

Матезон и сотрудники [2] методом прерывистого освещения опреде- ıли среднее время жизни полимерных радикалов для двух температур комбинируя полученные ими данные с результатами указанной выше аботы определили значения констант $k_\text{р}$ и k_0.

В дальнейшем величины $k_\text{р}$ и k_0 были определены Мельвилем и сотру- іиками [3, 4] из кинетики начальной нестационарной стадии полиме- ізации. Величина $k_\text{р}/k_0^{1/2}$ определена также в работе Махадевана и Сан- іппы [5]. Хотя результаты различных авторов, полученные различны- и методами, в общем согласуются друг с другом, все же расхождения ежду ними значительно больше, чем в случае стирола или метилметак- илата. Найденная в работе [2] величина энергии активации реакции брыва цепей кажется слишком высокой, для других исследованных ре- кций полимеризации эта величина равна нулю.

В настоящей работе определены константы скоростей элементарных еакций полимеризации метилакрилата на основе измерений скорости олимеризации при данной концентрации инициатора (динитрил азоди- зомасляной кислоты), длины молекулярных цепей, скорости иницииро- ания и средней продолжительности жизни кинетических цепей.

Экспериментальная часть

Метилакрилат промывался 10%-ным раствором соды, затем водой до нейтральной еакции, сушился над безводным хлористым кальцием и перегонялся при пониженном авлении. Т. кип. 50° С (124 *мм* рт. ст.); $n_D^{20} = 1{,}4163$.

Этилацетат, применяемый в качестве растворителя, сушился хлористым кальцием, тем в течение нескольких часов обрабатывался йодом (1 *г* йода на 1 *л* этилацетата) перегонялся на колонке. Для освобождения от йода в куб колонки добавлялась цин- вая пыль. Т. кип. 77,1°С; $n_D^{20} = 1{,}3724$.

Динитрил азодиизомасляной кислоты дважды перекристаллизовывался из раствора иилового спирта и высушивался в вакууме до постоянного веса; т. пл. 103—104°С.

Этиловый спирт очищался йодом, как и этилацетат.

Скорость полимеризации измерялась дилатометрическим методом. Для уменьше- ıя объема при образовании полимера при 50° С принята величина 22,6 *см³/моль* [2].

Аппаратура и методика проведения опытов была в основном такая же, как и в лее ранних работах одного из авторов [1,6,7]. Установка для проведения фотополиризации собрана на оптической скамье. Свет от ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 че конденсорную линзу, диафрагму, светофильтр и кварцевое окно в термостате попад на реакционный сосуд — дилатометр, помещенный вплотную к кварцевому окну т мостата. Термостат установлен на плите, укрепленной на рейтере оптической скам При помощи простого приспособления термостат перемещается по плите в направлен перпендикулярном к оптической оси. Лампа ПРК-2 питается через стабилизатор пряжения. Изменение интенсивности света достигается посредством сеток, помещаем на пути светового пучка. Пропускание сеток измерялось при помощи фотоэлемен В качестве светофильтра применялся 0,7%-ный раствор $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в кварцевой вете толщиной 1,5 *см*.

Дилатометр представлял собой кварцевый сферический сосуд с пришлифованн капилляром. Объем дилатометра 12,5 *мл*, диаметр капилляра 0,670 *мм*. Шлиф капляра уплотнялся маннитовой смазкой сверху заливался цементом Хотинского

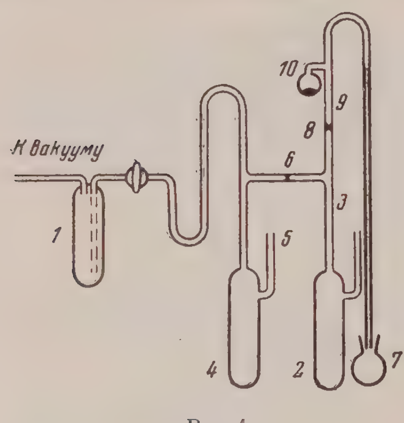


Рис. 1

Удаление растворенного в моном воздуха и заполнение дилатометра про дились в специальной цельнопаянной паратуре, изображенной на рис. 1. Ап ратура через ловушку *1* присоединялас высоковакуумной установке. В ампулу через отросток *3* вводилось определен количество раствора динитрилазодиизом ляной кислоты в этиловом спирте извест концентрации, после чего этиловый сп через кран отгонялся в ловушку *1*. В с чае необходимости в эту же ампулу вводи ся также ингибитор в твердом виде ил растворе. Затем в ампулу *4* через отрос *5* вводился раствор метилакрилата в э лацетате, отросток *5* запаивался и ре ционная смесь освобождалась от раст ренного в ней воздуха путем поперем ного замораживания жидким азотом и таивания. При каждом замораживан производилась откачка до высокого вакуума. После этого реакционная смесь из ам лы *4* перегонялась в ампулу *2*, содержащую инициатор и ингибитор, путем охлаж ния последней жидким азотом, перепаивалась перетяжка *6*, реакционная смесь пере валась в дилатометр *7* и пространство над жидкостью заполнялось азотом, после ч перепаивалась перетяжка *8* и дилатометр переносился в термостат. Уровень жидко в капилляре устанавливался путем переливания избытка жидкости в пространст трубки *9* и фиксировался при помощи капельки ртути, переброшенной в капилл из шарика *10*, впаянного в трубку 9.

Полимеризация проводилась до глубины превращения 5—10%. После окончан реакции небольшое количество реакционной смеси переносилось в шариковый сосу описанный ранее [9], который посредством системы шлифов и ловушки присоединял к вакуумной установке. Мономер и растворитель отгонялись в высоком вакууме полимер в виде тонкой пленки, распределенной на поверхности шарикового сосуда, водился до постоянного веса путем нагревания на водяной бане при 30—40° С.

Средняя степень полимеризации нефракционированного полимера определяла из характеристической вязкости в растворе ацетона при 20° С по формуле [8]

$$\lg \overline{P}_n = 3{,}489 + 1{,}22 \lg [\eta],$$

где $[\eta]$ в 100 *см³/г*.

Специальными опытами было показано, что присутствие в полимере инициато в применявшихся количествах практически не оказывает влияния на характерист ческую вязкость полимера.

Для определения средней продолжительности жизни кинетических цепей метод перемежающегося освещения применялся набор дисков с вырезами; интервалы ос щения и затемнения для всех дисков были равны. Для вращения дисков применяли синхронные моторы Уоррена на 2 и 60 *об/мин*. Интервалы освещения и затемнен можно было изменять в пределах от 0,5 до 15 сек. Диаметр светового пучка, проход щего сквозь вырезы диска, был значительно меньше длины дуги сектора, что дости лось установкой непосредственно перед вращающимися дисками диафрагмы диам ром 1,5 *мм*.

Полученные результаты. В табл. 1 собраны результ ты опытов по полимеризации метилакрилата.

На рис. 2 показана зависимость lg скорости полимеризации от lg ко центрации инициатора. Наклон прямой равен 0,50, что совпадает с те

ической величиной $^1/_2$ для случая обрыва кинетических цепей при взадействии полимерных радикалов.

Аналогичные измерения были сделаны также и для фотоинициирования. и увеличении интенсивности света в 13,1 раза скорость фотополимериии увеличилась в 3,57 раза, т. е. скорость фотополимеризации пропорнальна $I^{0,496}$, что практически совпадает с теоретической зависимою $I^{1/2}$.

Таблица 1

Полимеризация метилакрилата в растворе этилацетата при 50° С, концентрации мономера 5,5 *моль/л*

Концентрация инициатора, 10^3 *моль/л*	v, 10^6 *моль/л сек*	$[\eta]$, 100 *см³/г*	P
2,730	256,0	6,30	29 100
2,065	225,0	6,90	32 500
1,120	160,0	8,70	43 100
0,925	146,0	8,89	44 350
0,784	136,0	9,78	50 000
0,730	131,0	10,00	51 150
0,562	124,0	10,20	52 400
0,504	111,0	10,56	54 800
0,336	89,0	12,30	64 500
0,253	77,8	14,45	80 100
0,098	47,3	16,95	97 500
Фото	42,2	18,61	109 000
Фото	22,2	22,90	141 000

Строгое подчинение законам $v = kc^{1/2}$ или $v = k'I^{1/2}$ указывает на утствие ингибирующих примесей в применявшихся образцах метилрилата и этилацетата.

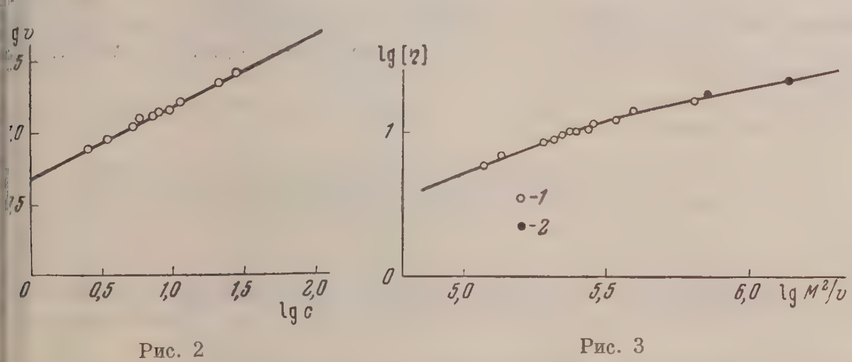


Рис. 2 Рис. 3

с 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации динитрила азоизомасляной кислоты

с. 3. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg\frac{M^2}{v}$ для полимеризации метилакрилата при 50°, 1 — инициатор динитрил азоизомасляной кислоты; 2 — фотоиницирование

Уравнение (1) в более общей форме с учетом реакции передачи це через растворитель и при отсутствии эффекта ингибирования может ать записано в следующем виде [9]:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{2}(1+\lambda)\frac{k_0}{k_p^2}\frac{v}{M^2} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S S}{k_p M}, \qquad (3)$$

где λ — доля диспропорционирования в бимолекулярном обрыве, $k_м$ k_S — константы скорости передачи цепи через молекулы мономера и р творителя, M и S — концентрации мономера и растворителя, k_0 — сум констант скоростей обрыва путем диспропорционирования и соедине полимерных радикалов, т. е. $k_0 = k_{од} + k_{ос}$.

При больших значениях v / M^2 реакциями передачи цепи можно п небречь по сравнению с бимолекулярным обрывом. Выразив P через рактеристическую вязкость соглас уравнению Хаувинка

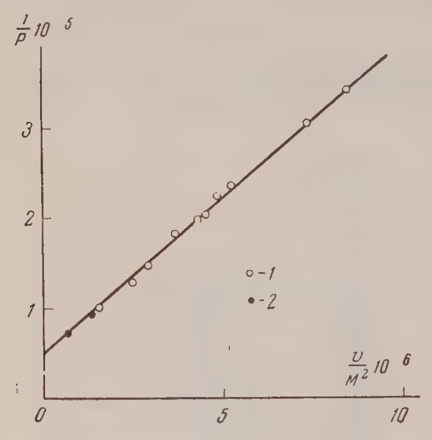


Рис. 4. Зависимость $1 / P$ от v / M^2 для полимеризации метилакрилата при 50°. 1 — инициатор динитрил азоизомасляной кислоты; 2 — фотоинициирование

$$[\eta] = KP^a,$$

получим [7]

$$\lg [\eta] = a \lg \frac{M^2}{v} + a \lg \frac{k_р^2 K^{1/a}}{\frac{1}{2}(1+\lambda) k_0}.$$

На рис. 3 показана зависимос $\lg [\eta]$ от $\lg \frac{M^2}{v}$. В области мал значений M^2 / v наблюдается лин ная зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \frac{M^2}{v}$, к это следует из уравнения (5). По затель a, определенный из накло этой прямой, равен 0,808, что сов дает с величиной a, найденной Фу маном и Мезробяном [8] путем со ставления вискозиметрических и осм метрических измерений. При больших значениях M^2 / v характеристическ вязкость полимеров меньше, чем это следует из уравнения (5), о видно, вследствие влияния реакции передачи цепи [7].

На рис. 4 показана зависимость $1 / P$ от v / M^2 согласно уравнению (Средняя длина цепи вычислена из найденных значений $[\eta]$ по уравнен Хаувинка с константами k и a, найденными Фурманом и Мезробян (уравнение (2)).

Из наклона прямой на рис. 4 и отрезка, отсеченного прямой на о ординат, получаем

$$\frac{k_{од}}{k_р^2} = 3{,}49 \text{ и } \frac{k_м}{k_р} + \frac{k_S S}{k_р M} = 0{,}51 \cdot 10^{-5}.$$

Так как при вычислении P использовано уравнение (2), соответству щее обрыву путем диспропорционирования, то $\lambda = 1$. Отсюда получа

$$\left(\frac{k_р}{k_{од}^{1/2}} \right)_{50°} = 0{,}535 \ л^{1/2} / моль^{1/2} сек^{1/2}.$$

Если обрыв цепи происходит путем соединения полимерных ради лов, то средняя длина полимерных цепей больше, чем в случае дисп порционирования, причем

$$\frac{P_с}{P_д} = \left[\frac{\Gamma(2+a)}{\Gamma(3+a)/2^{1+a}} \right]^{1/a}.$$

Здесь $P_с$ — средняя длина цепи при обрыве путем соединения, $P_д$ — же величина при диспропорционировании, a — показатель степени в ура

ии Хаувинка, $\Gamma(2+a)$ — множитель перехода в уравнении Хаувинка фракционированных полимеров к аналогичному уравнению для некционированного полимера при обрыве путем диспропорционирования передачи цепи, $\Gamma(3+a)/2^{1+a}$ — аналогичная величина для случая инения полимерных радикалов [10].

Согласно уравнению (2) $1/a = 1{,}22$. Отсюда получаем

$$P_с = 1{,}31\ P_д$$

$$1{,}31\,\frac{1}{2}\,\frac{k_{ос}}{k_р^2} = 3{,}49 \quad (\lambda = 0).$$

довательно,

$$\left(\frac{k_р}{k_{ос}^{1/2}}\right)_{50^\circ} = 0{,}435\ л^{1/2}/моль^{1/2}\,сек^{1/2}$$

$$\frac{k_м}{k_р} + \frac{k_S S}{k_р M} = 0{,}39 \cdot 10^{-5}.$$

Величина $k_р/k_0^{1/2}$ может быть найдена методом, не зависимым от измения средней длины полимерных цепей, если известна скорость полиизации и скорость инициирования:

$$v = \frac{k_р}{k_0^{1/2}}\, v_{ин}^{1/2} M. \qquad (6)$$

Скорость инициирования (инициатор — азодинитрилизомасляной кисло- была определена из продолжительности индукционного периода в приствии α, α'-дифенил-β-пикрилгидразила из равенства

$$v_{ин.} = \frac{x}{t_{инд}},$$

x — количество введенного дифенилпикрилгидразила, $t_{инд}$ — продолжиьность индукционного периода.

В табл. 2 представлены результаты опытов, проведенных при 50° С.

Таблица 2

Индукционные периоды полимеризации метилакрилата в присутствии дифенилпикрилгидразила. Концентрация инициатора 1,120·10⁻³ *моль/л*, концентрация мономера 5,5 *моль/л*

Концентрация дифенилпикрилгидразила, 10^5 *моль/л*	$t_{инд}$, мин.	Скорость инициирования, 10^9 *моль/л сек*	Стационарная скорость полимеризации, 10^6 *моль/л сек*
0	0	—	167
0,5	36	2,30	137
1,0	70	2,38	
2,0	144	2,32	

ким образом $v_{ин} = 2{,}33 \cdot 10^{-9}$ *моль/л сек*. Скорость полимеризации после ончания индукционного периода несколько меньше, чем в отсутствие фенилпикрилгидразила. Это расхождение указывает на ингибирующее йствие продукта взаимодействия дифенилпикрилгидразила с первичми радикалами, образующимися при распаде инициатора.

Подставив найденное значение $v_{ин}$ в уравнение (6), получаем

$$(k_р/k_0^{1/2})_{50^\circ} = 0{,}63\ л^{1/2}/моль^{1/2}сек^{1/2},$$

что хорошо согласуется с величинами, найденными из определения д
ны полимерных цепей.

Сопоставление скорости инициирования со скоростью распада динитр
азоизомасляной кислоты позволяет определить эффективность и
циирования. Константа скорости распада при 50° С согласно [11] ра
$2{,}0 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$. Отсюда получаем для эффективности инициирования f

$$f = \frac{v_{\text{ин}}}{2k_{\text{рас}}c} = \frac{2{,}33 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 2{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}12 \cdot 10^{-3}} = 0{,}52.$$

В другой работе [12] получено более высокое значение д
$k_{\text{рас}}$: $1{,}20 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$ при 60° вместо $0{,}89 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$ по [11]. Если п
нять при 50° на 20—25% более высокое значение для $k_{\text{рас}}$, чем $2{,}0 \cdot 1$
то $f = 0{,}4$.

Таблица

Фотополимеризация метилакрилата в растворе этилацетата при непрерывном и прерывистом освещении, $M = 5{,}5$ *моль/л*

Температура, °C	Интервалы освещения и затемнения, сек.	Скорость полимеризации, *мм/10 мин*	$\frac{v_{\text{прер}}}{v_{\text{непр}}}$	Температура, °C	Интервалы освещения и затемнения, сек.	Скорость полимеризации, *мм/10 мин*	$\frac{v_{\text{п}}}{v_{\text{н}}}$
26,5	Непрерывное освещение	41,0	1,000	50	Непрерывное освещение	82,0	1,0
	0,5	29,0	0,707		0,5	58,0	0,7
	0,9375	28,8	0,703		0,9375	57,3	0,7
	1,875	28,6	0,698		1,875	56,8	0,6
	3,75	26,3	0,641		3,75	52,6	0,6
	7,5	23,5	0,573		7,5	47,1	0,5
	15,0	21,5	0,520		15,0	42,7	0,5
	Непрерывное освещение	41,0	1,000		Непрерывное освещение	82,0	1,0

Для определения индивидуальных констант измерена средняя прод
жительность жизни полимерных радикалов методом прерывистого
вещения. Эти опыты проводились следующим образом. Сначала изме
лась скорость полимеризации при непрерывном освещении, затем при
дились во вращение поочередно диски с различным числом вырезов
каждый раз измерялась скорость полимеризации. Затем снова изме
лась скорость полимеризации при непрерывном освещении для того, ч
бы убедиться в постоянстве условий освещения в течение всей серии и
мерений и в отсутствие необратимых кинетических изменений в реакци
ной системе.

В табл. 3 приведены результаты этих измерений при 26,5 и 50°.

На рис. 5 нанесена зависимость отношения скоростей полимери
ции при прерывистом и непрерывном освещении для различных интер
лов освещения. Кривые для температур 26,5 и 50° практически совпада

Среднее время жизни полимерных радикалов τ вычислялось из ф
мулы

$$\frac{v_{\text{прер}}}{v_{\text{непр}}} = \frac{1}{2}\,\frac{\tau}{T}\left[\ln\frac{(1+z_1)\,e^{T/\tau}+(1-z_1)\,e^{-T/\tau}}{2} + \ln\frac{\frac{1}{z_2}+\frac{2T}{\tau}}{\frac{1}{z_2}+\frac{T}{\tau}}\right],$$

которая может быть выведена из теории фотохимических реакций п
прерывистом освещении. В этом уравнении $v_{\text{прер}}/v_{\text{непр}}$— отношение ск

тей полимеризации при прерывистом и непрерывном освещении, T — рвал освещения, равный интервалу затемнения, z_1— отношение конграции полимерных радикалов в момент начала интервала освещения гационарной концентрации радикалов при непрерывном освещении, аналогичная величина, соответствующая концу интервала освещения.

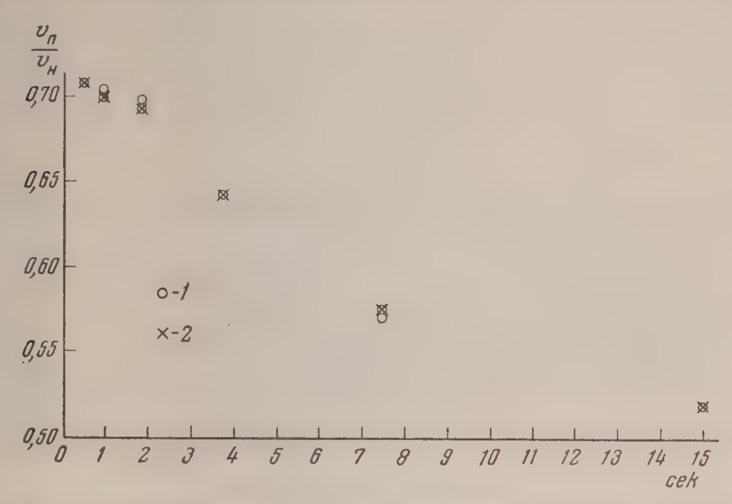


Рис. 5. Зависимость $v_{\text{прер}}/v_{\text{непр}}$ от интервала освещения. 1 — при 26,5° С; 2 — при 50° С

Величины z_1 и z_2 вычисляются по уравнению

$$z_{1,2} = \mp \frac{1}{2} A \frac{T}{\tau} + \sqrt{\left(\frac{A}{2}\right)^2 \left(\frac{T}{\tau}\right)^2 + A} \tag{8}$$

ак минус относится к z_1), где $A = z_1 z_2$ определяется равенством

$$A = \frac{1 - e^{2T/\tau}}{\left(1 - \frac{T}{\tau}\right) - \left(1 + \frac{T}{\tau}\right) e^{2T/\tau}}. \tag{9}$$

Величина τ находится следующим образом. Предварительно для различк значений T/τ по формулам (7), (8) и (9) вычисляют отношения $_{\text{р}}/v_{\text{непр}}$. Затем путем сопоставления теоретической кривой зависимости $_{\text{р}}/_{\text{непр}}$ от T/τ с опытными значениями $v_{\text{прер}}/v_{\text{непр}}$ для различных T одят τ. Таким образом, значениям $v_{\text{прер}}/v_{\text{непр}}$ 0,52; 0,57 и 0,64 соотствуют τ, равные 7,5; 8,2 и 11,6 сек. Среднее значение $\tau = 9{,}1$ сек. величина практически одинакова при 26,5 и 50°.

Среднее время жизни полимерных радикалов связано со стационарной центрацией полимерных радикалов известным соотношением

$$k_0 n^2 = \frac{n}{\tau}. \tag{10}$$

Подставив в уравнение (10) n из уравнения скорости полимеризации $k_{\text{р}} n M$, получим

$$\frac{k_{\text{р}} M}{k_0 v} = \tau. \tag{11}$$

Из уравнения (11) для $k_{\text{р}}/k_0$ получаем при 26,5°

$$\left(\frac{k_{\text{р}}}{k_0}\right)_{26,5^\circ} = 1{,}41 \cdot 10^{-4} \text{ и при } 50^\circ \left(\frac{k_{\text{р}}}{k_0}\right)_{50^\circ} = 2{,}83 \cdot 10^{-4}.$$

В табл. 4 собраны значения кинетических констант, определен различными авторами.

На рис. 6 представлен график зависимости $\lg(k_p/k_0^{1/2})$ от $1/T$ по д ным табл. 4; прямая проведена по данным работ [1,9] и соответств энергии активации 4,7 *ккал/моль*. Мы скло считать эти данные наиболее точными.

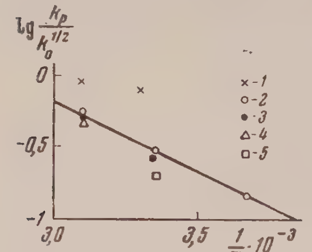


Рис. 6. Прямая Аррениуса для зависимости $\lg k_p/k_0^{1/2}$ от $1/T$; *1* — [2]; *2* — [1,9]; *3* — настоящая работа, *4* — [5]; *5* — [4]

Найденные нами значения величин k_p/k $k_p/k_0^{1/2}$ позволяют вычислить константы ск стей роста и обрыва цепей. Эти вычисле можно произвести тремя способами:

1. Принимая величины $k_p/k_0^{1/2}$ при 50° ной 0,63, как это следует из данных по с рости полимеризации и скорости инициирова получим

$$k_p = 1400, \quad k_0 = 4{,}95 \cdot 10^6.$$

2. Принимая величину $k_p/k_0^{1/2}$ при 50° ной 0,535, как это следует из сопоставле скорости полимеризации со средней длиной лимерных цепей (с поправкой на реакцию п дачи цепи), считая обрыв — диспропорционирование, получим:

$$k_p = 1000, \quad k_0 = 3{,}55 \cdot 10^6.$$

3. То же, но обрыв — соединение

$$k_p = 666, \quad k_0 = 2{,}35 \cdot 10^6.$$

Таблица 4

Константы $k_p/k_0^{1/2}$ и k_p/k_0 по данным различных авторов. Единицы измерения: моль, литр и сек.

Температура, °C	$k_p/k_0^{1/2}$	$10^5\, k_p/k_0$	Автор
0	0,15²)	—	[1,9]
15	—	1,5	[3]
15	—	1,1	[4]
25	0,20	2,7	[4]
25	0,31¹)	—	[1,9]
26,5	0,27	14,1	Настоящая работа
30	0,80³)	22,4	[2]
50	0,91³)	27,3	[2]
50	0,55²)	—	[1,9]
50	0,52	—	[5]
50	0,535		
	0,63	28,0	Настоящая работа

Примечание. 1) В работе [1] приведены ошибочно преувеличенные значения для P и $(k_p/k_0^{1/2})_{25°}$, в работе [9] эти ошибки исправлены. 2) Эти значения вычислены из данных работы [1]. 3) Вычислено из данных работы [2], считая эффективность инициирования динитрилом азоизомасляной кислоты, равной 50%.

Если принять $(k_p/k_0^{1/2})_{50°}$ 0,535 и $E_p - {}^1/_2 E_0 = 4{,}7$ *ккал/моль*, то лучим

$$k_p/k_0^{1/2} = 775\, e^{-4700/RT}\ л^{1/2}/моль^{1/2}\, сек^{1/2}.$$

Так как $E_0 \approx 0$, то

$$k_p = 1{,}45 \cdot 10^6 e^{-4700/RT} \text{ л / моль сек}$$

$k_0 = 3{,}55 \cdot 10^6$ *л / моль сек.*

Заметим, что определение $k_p / k_0^{1/2}$ из скорости инициирования (по рас-
ду дифенилпикрилгидразила) приводит к заметно отличным значениям
нстант k_p и k_0. Причина этого расхождения неясна.

Авторы выражают свою благодарность проф. С. С. Медведеву за
терес к настоящей работе и ее обсуждение.

Выводы

Исследована начальная скорость полимеризации метилакрилата под
йствием динитрила азодиизомасляной кислоты и измерена средняя дли-
образующихся молекулярных цепей. Определены также средняя про-
лжительность жизни кинетических цепей методом вращающегося сек-
ра и скорость инициирования методом дифенилпикрилгидразила. Получены
едующие значения для кинетических констант: $(k_p / k_0^{1/2})_{50°} = 0{,}535$,
$_p - {}^1/_2 E_0 = 4{,}7$ *ккал / моль*, $(k_p)_{50°} = 1000$ и $(k_0)_{50°} = 3{,}55 \cdot 10^6$ *л/моль сек.*

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 22, 1181, 1948.
. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5395, 1951.
3. N. Grassie, H. Mellville, Proc. Roy. Soc., 207, 285, 1951.
. G. Ross, H. Mellville, см. G. Burnett, Mechanism of polymer reactions, Interscience Publishers, N. Y.— London, 1954.
5. N. Mahadevan, M. Santhappa, Makromolek. Chem., 16, 119, 1955.
6. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 18, 294, 1944.
7. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 21, 25, 1947.
8. N. Furman, R. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3281, 1954.
9. Х. С. Багдасарьян, Диссертация, И-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1950.
0. Х. С. Багдасарьян, Успехи химии, 17, 316, 1948.
1. Z. Arnett, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2027, 1952.
2. J. Bevington, Trans. Faraday Soc., 51, 1392, 1955.

DETERMINATION OF THE RATE CONSTANTS OF THE ELEMENTARY REACTIONS OF METHYLACRYLATE POLYMERIZATION

***Z. A. Sinitsyna* and *Kh. S. Bagdasaryan* (*Moscow*)**

Summary

The initial rate of polymerization of methylacrylate under the action of dinitril-
zodiisobutyric acid has been investigated and the length of the molecular chains formed
as been measured. Determination has also been made of the mean life of kinetic
hains by the rotating segment and the rate of initiation by the diphenylpicrylhyd-
azyl methods. The following values have been obtained for the kinetic constants:
$k_p/k_0^{1/2})_{50°} = 0.535$, $E_p - {}^1/_2 E_0 = 4.7$ *k cal/mole*, $(k_p)_{50°} = 1\,000$and $(k_0)_{50°} = 3.55 \times 10^6$
/mole sec.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958

НОВЫЕ БОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. С. Нешпор и Г. В. Самсонов

Изучение соединений бора с редкоземельными металлами представ… ет интерес в связи с возможностью нахождения среди них веществ, … ладающих малыми работами выхода электронов [1], а также способ… стью к автоэлектронной эмиссии [2]. Эти свойства связаны с существ… ванием в боридах редкоземельных металлов коллектива свободных э… ктронов, сравнительно слабо связанных с атомными остовами метал… и бора [3].

Установлены три типа боридов редкоземельных металлов.

1. MeB_2— фаза с гексагональной решеткой типа AlB_2 ($C6/mmm$). С… единения такого типа известны для иттрия [4] и скандия [5].

2. MeB_4— фаза с тетрагональной решеткой типа UB_4 ($P4/mbm$): Ce… [6], YB_4 [4], SmB_4, GdB_4, PrB_4, YbB_4 [7].

3. MeB_6— фаза с кубической решеткой типа CaB_6 ($Pm3m$). Гекса… риды известны почти для всех редкоземельных элементов: Y, La, С… Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Yb [7—10] и Eu.

В работах [4, 7] были обнаружены индивидуальные боридные фаз… Yb_x, LaB_x, PrB_x, CdB_x и YbB_x, ($x = 3—4$) с тетрагональной р… шеткой.

Предпринятая нами попытка синтезировать бориды лантана и цер… в расчете на получение MeB_{12} не привела к желаемым результата… Рентгеновский анализ обнаружил во всех препаратах одну только куб… ческую фазу гексаборида, который, по-видимому, является высшим б… ридом редкоземельных металлов. Однако полученные нами препарат… боридов лантана по внешнему виду отличались от обычного гексабори… лантана — они имели лазорево-зеленый цвет вместо пурпурного LaB… Химический анализ показал для этих препаратов содержание бора, бол… шее чем полагается для MeB_{12}. Возможно, что имеет место растворен… металла в решетке MeB_6 по типу вычитания; изменение цвета борида м… жет быть в этом случае связано с изменением электронной концентрац… в фазе. Обнаруженная при этом неизменность периода решетки гексаб… рида лантана (4,16 kX) может быть объяснена значительной жесткость… пространственного каркаса ковалентных связей между атомами бора.

Нами исследовалась возможность получения боридов диспрозия, голь… мия и лютеция, о которых никаких сообщений в литературе известно … было, а также боридов гадолиния и эрбия. В качестве исходных матер… алов использовались чистые окислы Dy_2O_3, Ho_2O_3, Lu_2O_3, Gd_2O_3 и Er_2O… и карбид бора в расчете на образование гексаборидов соответствующи… металлов по реакции

$$Me_2O_3 + 3B_4C = 2MeB_6 + 3CO,$$

описанной для гексаборидов ранее [11, 12].

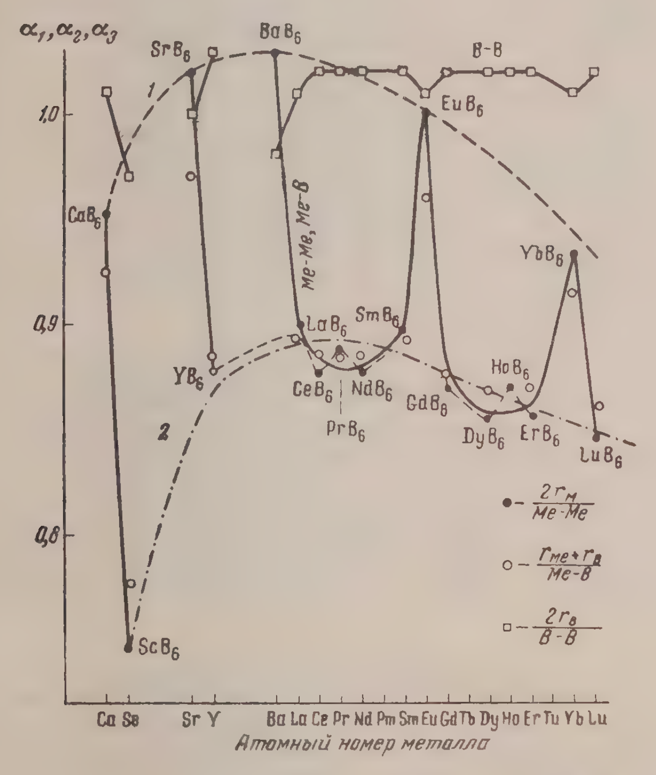
Брикеты, спрессованные из смесей порошков окислов металлов и кар… бида бора, нагревались в лабораторной вакуумной печи до температур… 1400—1600° С и выдерживались при этой температуре в течение 1—2 ча…

В полученных препаратах производилась идентификация фаз. Рентге… нограммы всех пяти препаратов, снятые по методу порошка на же…

зном излучении, совершенно аналогичны (табл. 1) и позволяют иден-фицировать две фазы — кубическую (типа CaB_6) и тетрагональную ипа Ub_4). Периоды решеток этих фаз приведены в табл. 2*.

Структура фаз и близость периодов их решеток к таковым для извест-іх гекса- и тетраборидов редкоземельных металлов позволяют при-сать им формулы GdB_6, DyB_6, HoB_6, ErB_6, LuB_6 и GdB_4, DyB_4, oB_4, ErB_4, LuB_4.

На основании полученных значений периодов решеток гексаборидов іли рассчитаны длины связей Me—Me, Me—B и B—B, принимая зна-



Зависимость отношений $\frac{2r_{Me}}{Me-Me}$, $\frac{2r_B}{B-B}$ и $\frac{r_B+r_{Me}}{Me-B}$ в гексаборидах от атомного номера металлических компонентов

ение параметра для положений атомов бора равным 0,207, аналогично труктуре CaB_6 [14]. Полученные значения длин связей приведены в абл. 3 вместе с данными для гексаборидов других металлов, заимство-анными из литературы [9].

Отношение длин связей к сумме атомных радиусов α может служить тносительной характеристикой прочности связи. Рассматривая зависи-ость этих отношений для связей Me—Me, Me—B и B—B от атомного омера металлических компонентов соединений (рисунок), можно видеть, то связи Me—Me и Me—B в каждом периоде уменьшаются при переходе

* Предварительные сведения о результатах исследования боридов Dy, Ho, Lu ратко сообщались нами ранее [13].

Таблица

Рентгенограмма борида диспрозия, K_α-излучение железа

θ°	$\sin^2\theta$	Наблюдаемая интенсивность линий	hkl DyB_6	hkl DyB_4	θ°	$\sin^2\theta$	Наблюдаемая интенсивность линий	hkl DyB_6	hk Dy
14°6′	$0{,}0593_4$	сл.	100	—	47°30′	0,5462	оч. с.	310	11
17°42′	$0{,}0944_9$	ср.	110	210	48°48′	0,5661	с.	—	33
21°42′	0,1367	сл.	—	021	50°21′	0,5929	с.	311	12
22°54′	0,1514	с.	111	—	51°30′	0,6124	с.	—	53
25°39′	0,1874	сл.	—	310	52°36′	0,6310	ср.	222	44
27°6′	0,2575	сл.	200	221	54°51′	0,6685	сл.	—	61
29°36′	0,2439	ср.	210	320	56°6′	0,6889	оч. с.	320	—
30°51′	0,2629	оч. сл.	—	112	58°21′	0,7247	ср.	—	62
33°36′	0,3062	с.	211	022	59°39′	0,7446	с.	321	54
34°9′	0,3150	с.	—	410	61°12′	0,7679	оч. сл.	—	62
34°39′	0,3232	с.	—	212	63°36′	0,8026	с.	—	541,4
35°21′	0,3348	сл.	—	041	64°51′	0,8194	с.	—	63
37°39′	0,3731	оч. с.	—	420	66°6′	0,8343	оч. с.	—	53
38°42′	0,3909	ср.	—	331	67°42′	0,8590	оч. с.	400	631
40°12′	0,4166	сл.	220	421	71°36′	0,9004	ср.	—	71
42°6′	0,4494	сл.	—	430	74°6′	0,9249	оч. с.	410	024
42°51′	0,4624	сл.	221	510	81°6′	0,9761	с.	411	—
42°12′	0,5210	сл.	—	520					

Таблица 2

Периоды решеток исследованных боридных фаз

Фаза	Тип решетки	Период решетки, kX	Фаза	Тип решетки	Периоды решетки, kX
GdB_6	CeB_6	4,14	GdB_4	UB_4	$a = 7{,}13$; $c = 3{,}86_9$
DyB_6	CeB_6	4,13	DyB_4	UB_4	$a = 7{,}23$; $c = 4{,}09$
HoB_6	CeB_6	4,12	HoB_4	UB_4	$a = 7{,}15$; $c = 4{,}09$
ErB_6	CeB_6	4,10	ErB_4	UB_4	$a = 7{,}12$; $c = 3{,}98$
LuB_6	CeB_6	4,11	LuB_4	UB_4	$a = 7{,}15$: $c = 4{,}04_5$

Таблица 3

Длины связей в решетках гексаборидов

Фаза	Me — Me, kX	$\alpha_1 = \frac{2r_{Me}}{Me - Me}$	Me — B, kX	$\alpha_2 = \frac{r_{Me} + r_B}{Me - B}$	B — B, kX	$\alpha_3 = \frac{2r_B}{B - B}$
CaB_6 [9]	4,15	0,952	3,06	0,925	1,72	1,01
SrB_6 [9]	4,20	1,020	3,09	0,970	1,74	1,00
BaB_6 [9]	4,29	1,030	3,16	0,980	1,78	0,98
ScB_6*	4,35	0,746	3,20	0,775	1,80	0,97
YB_6 [9]	4,08	0,877	3,01	0,885	1,69	1,03
LaB_6 [9]	4,15	0,900	3,06	0,853	1,72	1,01
CeB_6 [6]	4,14	0,877	3,05	0,885	1,71	1,02
PrB_6 [9]	4,13	0,885	3,04	0,885	1,71	1,02
NdB_6 [9]	4,13	0,877	3,04	0,885	1,71	1,02
SmB_6 [7]	4,13	0,896	3,04	0,893	1,71	1,02
EuB_6**	4,16	1,000	3,07	0,961	1,72	1,01
GdB_6***	4,14	0,870	3,04	0,877	1,71	1,02
DyB_6***	4,13	0,855	3,04	0,870	1,71	1,02
HoB_6***	4,12	0,870	3,04	0,870	1,71	1,02
ErB_6***	4,10	0,855	3,03	0,870	$1{,}70_5$	1,02
YbB_6***	4,14	0,934	3,05	0,916	1,72	1,01
LuB_6***	4,11	0,846	3,03	0,861	$1{,}70_5$	1,02

* Установлено Г. А. Кудинцевой, В. С. Нешпором, Г. В. Самсоновым, Б. М. Ц ревым.

** Установлено В. П. Дзегановским, Г. В. Самсоновым, И. А. Семашко [21].

*** Установлено авторами в данной работе.

т двух- к трехвалентным металлам. В группе лантанидов эти отношения ля связей Ме—Ме и Ме—В постепенно уменьшаются с ростом атомного омера металла, однако дают два резких пика для гексаборидов европия иттербия, в которых ионы металла, по-видимому, присутствуют в двухалентном состоянии, аналогично ионам Са, Sr и Ва (кривая *1* на рисунке). Металлические компоненты в остальных гексаборидах лантаниов, так же как и скандия и иттрия, являются трехвалентными (кривая на рисунке); это опровергает указание на двухвалентное состояние гаолиния GdB_6 [15]. Ослабление связи Ме—Ме и Ме—В при переходе т двух- к трехвалентным ионам металла в гексаборидах связано, по-видимому, с наличием в последнем случае достаточно высокой концентрации вободных электронов, движение которых ослабляет кристаллическую ешетку [16].

Отношение $\frac{2r_B}{B - B}$ с изменением атомного номера металлических комонентов в гексаборидах меняется сравнительно мало, а у гексаборидов еталлов лантанидной группы остается почти постоянным, несколько меньшаясь у EuB_6 и YbB_6, что связано со сравнительно большими томными радиусами соответствующих металлов. Это указывает на есьма большую жесткость связей атомов бора друг с другом и объясняет устойчивость решетки MeB_6.

Проведенное исследование боридов ряда редкоземельных металлов ущественно дополняет сведения о гексаборидных фазах, образуемых едко- и щелочноземельными металлами. Эти фазы, как правило, обазуются элементами, у которых величины первого и второго потенцилов ионизации не превышают соответственно 6—7 и 11—12 eV, что вязано с необходимостью передачи части валентных электронов от еталлических атомов к бору для организации пяти ковалентных связей ежду атомами последнего [19, 20].

Возможно, что гексабориды могут быть образованы и элементами более высокими ионизационными потенциалами, однако это образоваие связано со значительными трудностями, как это указывалось в работах [17, 18] для случая гексаборида кремния.

Выводы

1. Установлено существование неизвестных ранее гексаборидов DyB_6, HoB_6 и LuB_6 и тетраборидов DyB_4, HoB_4, LuB_4 и ErB_4, а также подтверждено существование гексаборидов Gd и Er и тетраборида гадолиния. На примере боридов лантана и церия экспериментально установлено, что гексаборид, по-видимому, является высшим боридом редкоземельных металлов.

2. Рассчитаны длины связей Ме—Ме, М—В и В—В. Рассмотрение отношений суммы атомных радиусов к этим величинам в зависимости от атомного номера металлов показывает, что в боридах CaB_6, BaB_6, SrB_6, YbB_6 и ErB_6 металл находится в двухвалентном состоянии, тогда как в гексаборидах остальных редкоземельных металлов — в трехвалентном.

Академия наук УССР
Институт металлокерамики
и спецсплавов
Киев

Поступила
14.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lafferty, Phys. Rev., **79**, 1012, 1950.
2. М. Е. Елинсон, Г. Ф. Васильев, Радиотехника и электроника, **2**, 3, 1957.
3. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, Труды совещания по сплавам редких металлов, изд. АН СССР, Москва, 1958.
4. J. Binder, Powder Metallurgy Bull., **1**, 14, 1956.

5. Н. Н. Журавлев, А. А. Степанова, Кристаллография, 2, 656, 19
6. A. Zalkin, D. Templeton, Acta Crystallogr., 6, 269, 1953.
7. B. Post, D. Moskowitz, F. Glaser, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1800, 19
8. M. Stackelberg, F. Neumann, Z. phys. Chem., B19, 314, 1932.
9. R. Kiessling, Acta chem. scand., 4, 209, 1950.
10. P. Blum, F. Bertaut, Acta crystallogr., 1, 81, 1954.
11. Г. В. Самсонов, А. Е. Гродштейн, Ж. физ. химии, 30, 379, 1956.
12. Г. В. Самсонов, Л. Я. Марковский, Успехи химии, 25, 191, 1956.
13. В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, Доповіді АН УРСР, № 5, 478, 1957.
14. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, М., 1954, стр. 32
15. Г. С. Жданов, Н. Н. Журавлев, А. А. Степанова, М. М. Ума ский, Кристаллография, 2, 289, 1957.
16. И. Н. Францевич, в сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочнос материалов», вып. 3, АН УССР, Киев, 1956, стр. 14.
17. Г. В. Самсонов, В. П. Латышева, Докл. АН СССР, 105, 499, 1955.
18. Н. Н. Журавлев, Кристаллография, 1, 666, 1956.
19. H. Longuett-Higgins, M. Roberts, Proc. Roy. Soc., A224, 336, 195
20. S. Flodmark, Arkiv fys., 9, 357, 1955.
21. Г. В. Самсонов, В. П. Дзегавский, И. А. Семашко, Докл. А СССР, 119, 506, 1958.

NEW BORIDES OF THE RARE EARTH METALS

V. S. Neshpor and *G. V. Samsonov (Kiev)*

Summary

The existence of the previously unknown hexaborides DyB_6, HoB_6 and LuB_6 an tetraborides DyB_4, HoB_4 and ErB_4 was established and that of the hexaborides of G and Er and of the tetraboride of Gd verified.

On the example of lanthanum and cerium it has been shown that the hexaborid are apparently the highest borides of the rare earth elements.

The bond lengths of Me — Me, Me — B and B — B have been calculated. A examination of the ratio of the sum of atomic radii to these values depending upon th atomic numbers of the metals showed that in CaB_6, BaB_6, SrB_6, YbB_6 and ErB_6 th metal is in a bivalent state, whereas in the hexabromides of the other rare earth meta the latter are trivalent.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXII 1958 № 6

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ БИНАРНЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ В СВЯЗИ С ФАЗОВЫМИ ДИАГРАММАМИ

Б. Ф. Марков и А. М. Тарасенко

В предыдущей статье [1] одним из авторов было показано, что при хлаждении расплавленной солевой эвтектики ниже температуры плав-ения компонентов происходит перерождение структуры расплава: пос-эпенно возникает квазиэвтектическая структура, которая получает аибольшее развитие перед кристаллизацией жидкой эвтектики. В слу-ае солевых расплавов, образующих при кристаллизации непрерывный яд твердых растворов, структурные превращения не наблюдаются, а авномерное распределение одного компонента в другом, отвечающее этом смысле идеальному раствору, сохраняется во всем температурном нтервале. В противоположность этому для эвтектических систем гетеро-енность твердой фазы проявляется также в жидкости, ибо в расплаве о мере приближения к температуре кристаллизации эвтетики протекают одготовительные процессы, выражающиеся в возникновении микроге-ерогенности.

Эта точка зрения на строение жидких эвтектик вблизи температуры их астывания была впервые развита В. И. Даниловым и И. В. Радченко [2] ри истолковании экспериментальных результатов по рассеянию рент-еновых лучей жидкими металлическими эвтектиками.

Перенесение этих представлений на солевые эвтектики основывалось ами на анализе температурной зависимости электропроводности распла-ов. Мы предполагали, что для расплавленных солевых эвтектик темпера-урная зависимость электропроводности выше температур плавления ком-онентов будет иная, чем вблизи температуры кристаллизации эвтектики, бо структурные преобразования в расплаве должны отразиться на эле-тропроводности. В случае систем, дающих твердые растворы, темпера-урная зависимость электропроводности должна быть одной и той же для сей температурной области. Для анализа экспериментальных данных, меющихся в литературе, было использовано эмпирическое уравнение

$$\lg \varkappa = A - \frac{B}{T}, \qquad (1)$$

которое также теоретически обосновано Я. И. Френкелем [3]. Для боль-шинства индивидуальных расплавленных солей электропроводность из-меняется с температурой в соответствии с уравнением (1): однако для $BeCl_2$ и $ZnCl_2$ имеют место ярко выраженные отклонения от этого уравне-ния. Причина отклонений, скорее всего, обусловлена изменением степе-ни ассоциации этих солей с температурой [4, 5].

Если электропроводность индивидуальных расплавленных солей, со-ставляющих систему, описывается уравнением (1), то вероятно считать, что это уравнение будет применимо также для смешанного расплава.

Наблюдаемые отступления от уравнения (1) естественно связать со структурными изменениями в расплаве, а именно с появлением микро-гетерогенности.

Имеющиеся в литературе данные подтвердили высказанные предпо-ложения: электропроводность систем KCl—NaCl и AgBr—AgJ, дающих

непрерывный ряд твердых растворов, хорошо описывается уравнение (1) во всем температурном интервале, вплоть до температуры кристалли зации. Напротив, в эвтектических системах AgJ—AgCl, NaCl—CaCl KCl—LiCl, начиная от температуры плавления компонентов, наблюдаютс систематические отклонения от линейной зависимости, которые достига ют наибольшей величины перед кристаллизацией эвтектики.

Примечателен тот факт, что начало отклонений от прямой в некоторо приближении совпадало с температурой плавления компонентов или од ного из них. Однако, как отмечалось в предыдущей статье, этот факт ну ждался в широком экспериментальном обосновании.

Чтобы подмеченную особенность температурной зависимости электро проводности для различных типов бинарных солевых смесей считать пра вилом, было бы желательно провести серию измерений, так как литера турных данных было недостаточно. С этой целью нами выполнены из мерения электропроводности ряда бинарных солевых систем.

Экспериментальная часть

Для получения надежных экспериментальных данных было необходимо измерит электропроводность и температуру по возможности точно, поэтому большое внимани уделено установке для измерения электропроводности, а также приготовлению соле высокой чистоты. В измерениях применялись ячейки U-образного типа и цилиндри ческой формы, изготовленные из прозрачного кварца; электроды платиновые в вид

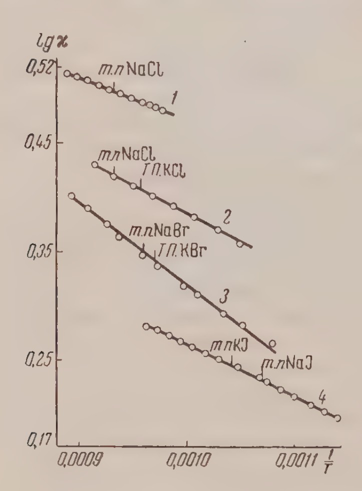


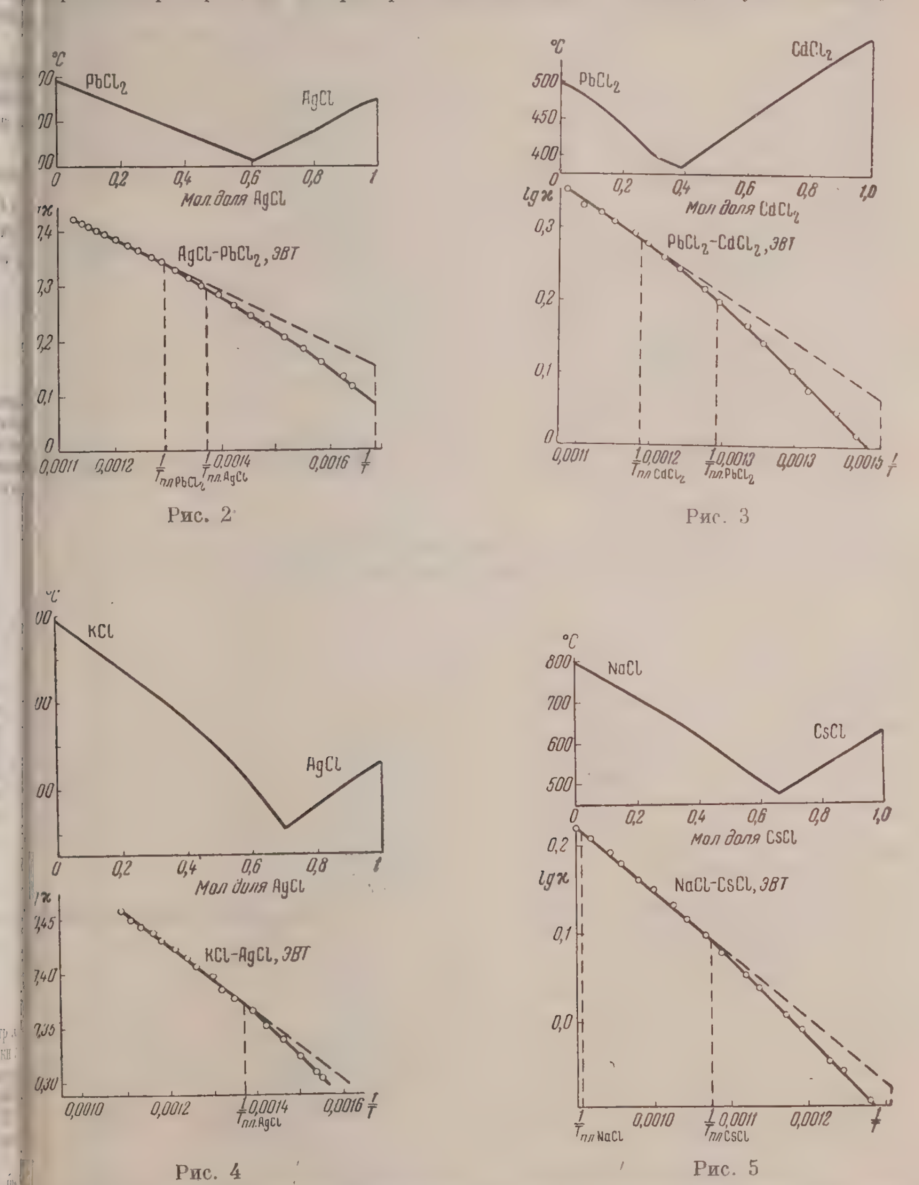
Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов: *1* — NaBr — NaCl, 50 мол.% NaCl; *2* — KCl — NaCl, 50 мол.% NaCl; *3* — KBr — NaBr, 50 мол.% NaBr; *4* — KJ — NaJ, 50 мол.% NaJ

цилиндров. Эти типы ячеек проверялись ранее и описаны в [6]. Длина и диаметр толстостенных капилляров подбирались с таким расчетом, чтобы константа ячейки ле жала в пределах 200—600. В качестве эталонной жидкости применялся раствор сер ной кислоты с максимальной электропроводностью, рекомендуемый для этой цели. Измерительная установка состояла из следующих частей: звуковой генератор ЗГ-10 индикатор нуля осциллографического типа ИНО-3, безындукционный магазин декад ных сопротивлений (ОРИОН-ЕМГ), составляющий одно из плеч моста.

Два дополнительных постоянных сопротивления, входящие в схему моста, были выполнены в виде одинаковых бифилярно намотанных катушек, защищенных заземленными экранами. Подводящими проводами к электродам служил двухжильный кабель с наружной экранированной оболочкой, которая также заземлялась. Темпера тура в печи изменялась и поддерживалась постоянной при помощи фототерморегулятора, конструкция которого описана в [7]. Этим путем достигалось постоянство температуры с колебаниями менее 0,1°. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой, градуированной по эталонным приборам Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева; э. д. с. термопары опреде лялась низкоомным потенциометром постоянного тока (ППТН-1) и фиксировалась с точностью 0,001 mV.

Исходные соли марки «х. ч.» подвергались дополнительной очистке. Помимо неоднократной перекристаллизации широко применялся, где было возможно, дитизоновый

од для удаления тяжелых металлов (обработка раствора соли ростворомдитизона трехххлористом углероде). В ряде случаев соли переводились в гидроокись с после-ющим растворением в перегнанной кислоте. Для получения солевой смеси заранее сплавленные соли смешивались в соответствующих количествах и расплавлялись варцевой пробирке, из которой расплав выливался в охлажденную платиновую



ис. 2—5. Зависимость электропроводности от температуры эвтектического солевого расплава

шку. Солевая смесь готовилась в количестве, необходимом для заполнения ячейки. ля проверки установки была измерена электропроводность KCl и $NaNO_3$. Получен-ые величины электропроводности* удовлетворительно совпадали с литературными анными.

* На всех рисунках удельная электропроводность ϰ дана Ω^{-1} *см*$^{-1}$.

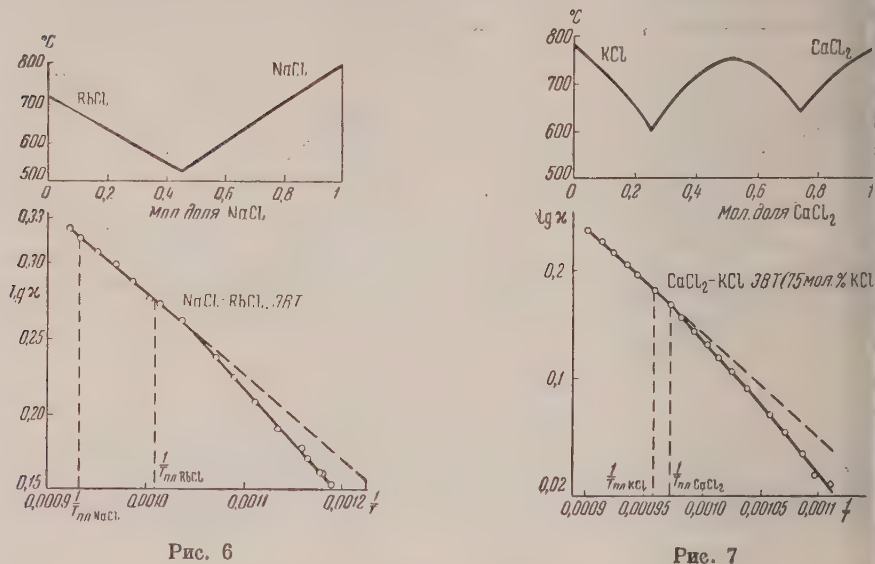


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6—7. Зависимость электропроводности от температуры эвтектического солевого расплава

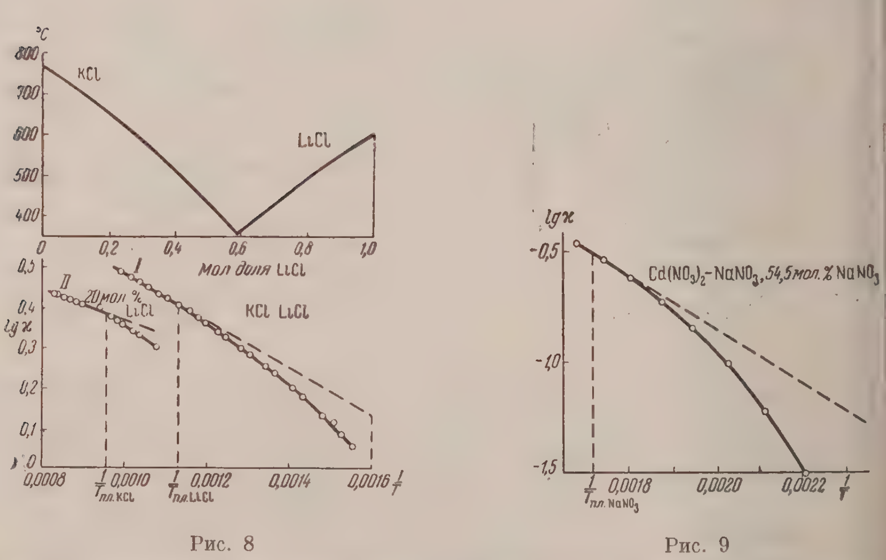


Рис. 8

Рис. 9

Рис. 8. Зависимость электропроводности от температуры эвтектического распла[ва] KCl — LiCl для расплава 20 мол. % LiCl, по данным [8]

Рис. 9. Зависимость электропроводности от температуры эвтектического распла[ва] $Cd(NO_3)_2$— $NaNO_3$, по данным [9]

Обсуждение результатов

Измерялась электропроводность бинарных солевых расплавов трех …пов: 1) простая эвтектика, 2) непрерывный ряд твердых растворов и … промежуточный тип между эвтектикой и твердым раствором.

Для расплавов, дающих при за…вании непрерывный ряд твердых …створов, строго выполняется урав…ние (1) во всем температурном ин-

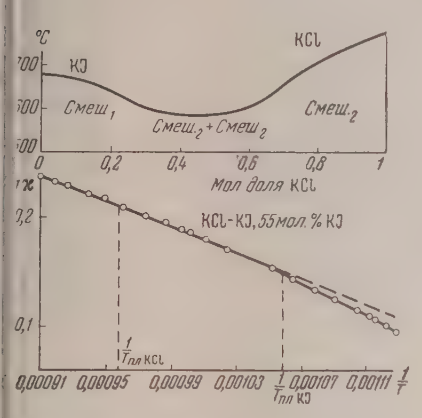


Рис. 10

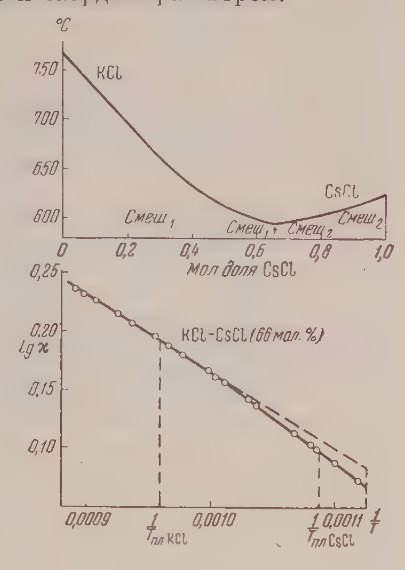


Рис. 11

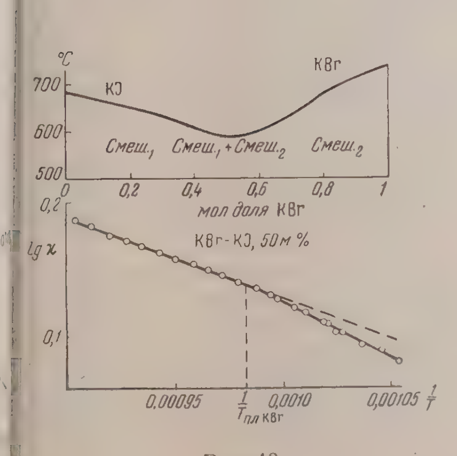


Рис. 12

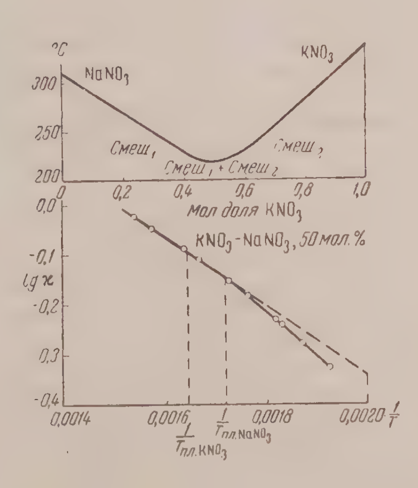


Рис. 13

Рис. 10—13. Зависимость электропроводности от температуры

…ервале, что, по нашему мнению, свидетельствует об отсутствии каких-…ибо заметных структурных преобразований с изменением температуры …рис. 1).

Прохождение через температуру плавления компонентов не отражает…я на линейной зависимости $\lg \varkappa - 1/T$. Для расплавов, дающих при засты…вании эвтектический конгломерат, уравнение (1) соблюдается только в …емпературном интервале выше температуры плавления компонентов (или

низкоплавкого компонента). Ниже температур плавления компонент вплоть до температур кристаллизации эвтектики, электропроводно изменяется по совершенно другому закону (рис. 2—9), причем, коэф циент B уравнения (1) уже изменяется с температурой.

В большинстве случаев переход от одной температурной зависимо электропроводности к другой приближенно совпадает с температу плавления низкоплавкого компонента, когда расплав—эвтектического става.

Если имеется избыток тугоплавкого компонента (сравнительно с с тавом эвтектики), то наблюдается излом кривой $\lg \varkappa - 1/T$ также п температуре плавления этого компонента (например, в системе KCl LiCl).

Такая же картина получается для эвтектического расплава, образова ного из индивидуальной и двойной соли (например, эвтектика KCl $KCaCl_3$ в системе $KCl—CaCl_2$).

По-видимому, можно представить себе следующую физическую ка тину эвтектического расплава. Выше температуры плавления компонент (допустим, что температуры плавления компонентов близки) эвтекти ский расплав является жидкостью со структурой, отвечающей полно молекулярному перемешиванию. Ниже температуры плавления сол наступает постепенное перерождение структуры расплава, выража щееся в том, что начинают развиваться флуктуации концентраци появляются микрообласти, обогащенные тем или другим комп нентом.

С понижением температуры микронеоднородность расплава усили ется и достигает максимального развития перед кристаллизацией эвтект ки. Вблизи температуры кристаллизации в этих микрообластях (обог щенных одним из компонентов) возникают неустойчивые микрокриста лы как зародыши фаз твердой эвтектики (явление предкристаллизаци Такое перерождение расплава, естественно, должно отразиться на те пературной зависимости электропроводности. Нам кажется, что така картина правдоподобна, ибо невозможно себе представить, чтобы во никновению микрокристаллов не предшествовало разделение компоне тов, т. е. появление микрообластей преимущественно одного комп нента.

Считая, что подготовительные процессы в жидкой эвтектике пер кристаллизацией должны быть общими для всех эвтектических систе мы в дальнейшем изучим в этом аспекте физико-химическими методам эвтектики криогидратного типа.

На рис. 10, 11, 12 и 13 представлены результаты измерения электр проводности бинарных расплавов, которые при охлаждении образую эвтектику, но не из чистых компонентов, а из твердых растворов перво компонента во втором и второго в первом. Следовательно, эти систем являются промежуточным типом между простой эвтектикой и непреры ными твердыми растворами. В соответствии с предыдущим здесь не собл дается линейная зависимость между $\lg \varkappa - 1/T$, как требует уравнение (однако отступления выражены значительно слабее, чем для эвте тических систем. Вероятно, по степени отклонения от линейной зависим сти можно судить о том, к какому из двух типов ближе данная систем

Выводы

1. Расплавленные бинарные солевые системы в зависимости от тип фазовых диаграмм обнаруживают различное изменение электропрово ности с температурой. Электропроводность расплавов, которые при ох лаждении образуют непрерывный ряд твердых растворов, изменяется с тем пературой строго в соответствии с уравнением $\lg \varkappa = A - B/T$ во все

…мпературном интервале, вплоть до температуры кристаллизации (системы …aCl—KCl, KBr—NaBr, KJ—NaJ, NaBr—NaCl, AgBr—NaBr, AgBr—…gJ).

Электропроводность эвтектических солевых расплавов подчиняется …лулогарифмическому уравнению только в температурной области …ше температур плавления компонентов. Ниже температуры плавления …изкоплавкого компонента, вплоть до температуры кристаллизации эв…ктики, электропроводность изменяется по иному закону. Начало откло…ний от уравнения в некотором приближении совпадает с температу…ой плавления низкоплавкого компонента (эвтектические системы $PbCl_2$—…Cl_2, KCl—LiCl, NaCl—RbCl, CsCl—NaCl, AgCl—$PbCl_2$ KCl—AgCl, …aCl—$CaCl_2$, AgJ—AgCl, $Cd(NO_3)_2$—$NaNO_3$).

Для расплавленных систем промежуточного типа между простой эв…ктикой и твердыми растворами наблюдаются слабо выраженные откло…ния от полулогарифмического уравнения (системы KCl—KJ, KCl—…Cl, KBr—KJ, KNO_3—$NaNO_3$).

2. Особая температурная зависимость электропроводности эвтектиче…ких солевых расплавов объяснена перерождением структуры расплава, …чиная с температуры плавления низкоплавкого компонента, точнее, …оявлением квазиэвтектической структуры.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
14.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Марков, Докл. АН СССР, 102, 1163, 1955.
2. В. И. Данилов, И. В. Радченко, Ж. экспер. и теор. физики, 7, 1153, 1158, 1937.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 390.
4. O. Rahlfs, W. Fischer, Z. anorgan. und allgem. Chem., 211, 349, 1933.
5. W. Buls, Z. anorgan. und allgem. Chem., 279, 104, 1955.
6. А. А. Щербаков и Б. Ф. Марков, Ж. физ. химии, 13, 621, 1939.
7. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков и Л. С. Беренблюм, Ж. физ. химии, 27, 1848, 1953.
8. С. В. Карпачев, А. Г. Стромберг, В. Н. Подгайнова, Ж. общ. химии, 5, 1517, 1935.
9. Н. П. Поповская, П. И. Проценко, Ж. общ. химии, 24, 207, 1954.

ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTROCONDUCTIVITY OF BINARY SALT MELTS IN CONNECTION WITH THE PHASE DIAGRAMS

***B. F. Markov* and *A. M. Tarasenko* (*Kiev*)**

Summary

Molten binary salt systems reveal different changes in their electrical conductivity …with temperature, depending upon the respective type of their phase diagrams.

The electroconductivity of melts which form a continuous series of solid solutions …hanges with respect to the temperature strictly in accord with the equation $\log \varkappa = A - B/T$, over the entire temperature range up to the temperature of crystallization (the …ystems KCl — NaCl, KBr — NaBr, KJ — NaJ, NaBr — NaCl, AgBr — NaBr, AgBr — …AgI).

The electroconductivity of eutectic salt melts obeys the semilogarithmic equation only …n the temperature region above the melting temperature of the components. Below the …elting temperature of the low melting component down to the crystallization tempera-

ture of the eutectic the electroconductivity follows another law. The beginning of the viation from the equation coincides to some approximation with the melting temperat of the low melting component (eutectic systems $PbCl_2$ — $CdCl_2$, KCl — LiCl, NaCl RbCl, CsCl — NaCl, AgCl — $PbCl_2$, KCl — AgCl, NaCl — $CaCl_2$, AgI — Ag $Cd(NO_3)_2$ — $NaNO_3$).

For molten systems of the type intermediate between a simple eutectic and a sc solution a slight deviation may be observed from the semilogarithmic equation (systems KCl — KI, KCl — CsCl, KBr — KI, KNO_3 — $NaNO_3$).

The specific temperature dependence of the electroconductivity of eutectic salt me is explained by the degeneration of the melt structure beginning with the melting tempe ture of the low melting component, or, to be more exact, with the appearance of qua eutectic structures.

XXXII 1958 № 6

ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СОЛЕЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА НА Pt-ЭЛЕКТРОДЕ *

К. И. Розенталь и В. И. Веселовский

В настоящее время в литературе имеется сравнительно мало данных механизме анодного окисления четырехвалентного урана на Pt-электро-. Этому вопросу была посвящена работа Беттса [1], который, исследуя орость процесса в широком интервале плотностей тока и анодных тенциалов, пришел к выводу, что при больших плотностях тока скость окисления четырехвалентного урана лимитируется скоростью ффузии его к аноду, в то время как при малых — медленным перехом электрона от металлического иона на анод. Хил [2] изучал процесс одного окисления UO^{2+}-ионов полярографическим методом на стаюнарном Pt-электроде в растворах 6N H_2SO_4 и 6N HCl, однако ему удалось получить на поляризационных кривых отчетливых волн вплоть потенциалов выделения молекулярного кислорода или соответственно юра.

В данной работе приводится материал по реакции электрохимического окисления UO^{2+}-ионов на Pt-вращающемся микроэлектроде, полунный при помощи метода анодной полярографии, разработанного и исанного авторами ранее [3].

Четырехвалентный уран получался путем электрохимического восстановления лей шестивалентного урана на Pt-электроде в растворах 1 N $HClO_4$ или 1 N H_2SO_4 атмосфере водорода. Концентрация UO^{2+}-ионов определялась титрованием раством $KMnO_4$ известной концентрации. Все растворы приготовлялись из трижды перегнанных кислот и перекристаллизованных солей. Испытуемым электродом служила адкая платиновая проволока длиною 5 *мм* и диаметром 0,5 *мм*, которая перед опытом ищалась травлением в горячей царской водке и промыванием в дважды перегнанной де. В качестве катода и одновременно электрода сравнения был использован норльный каломельный электрод**. Все опыты проводились в атмосфере азота. Полярорафические кривые снимались на вращающемся электроде, скорость вращения кото-ого поддерживалась постоянной и равной 800 об/мин. Перед снятием полярограмм Pt-ектрод активировался путем быстрой (в течение 2—3 мин), многократной (3—4 раза) оляризацией от высоких анодных потенциалов 1,5 до 0,3 V.

Реакция анодного окисления UO^{2+}-ионов в растворе 1 N $HClO_4$

На рис. 1 дана полярограмма анодного окисления UO^{2+}-ионов в расворе $1 \cdot 10^{-3}$ M $UOSO_4 + 1\,N\,HClO_4$, характеризующаяся ярко выраженой волной $cE_{1/2} = 1{,}05\,V$ и $i_d = 4{,}3\,\mu A$. Как показали наши опыты, еличина i_d зависит от состояния поверхности платинового микроэлектрода. 'ак, в случае снятия $I - E$ кривой на «пассивном» электроде (электрод бработан царской водкой и промыт дважды перегнанной водой) величина i при постоянных условиях диффузии меньше на 10—20% величины i_d, олученной на электроде, предварительно активированном выше указаным способом. Воспроизводимые кривые удается снять только в последем случае.

---

* Работа была проведена в лаборатории электрохимии Физико-химического ингитута им. Л. Я. Карпова в период 1948—1950 гг. Технический отчет находится в библиотеке института.

** В работе все потенциалы отнесены к нормальному водородному электроду.

Таким образом, чтобы обеспечить возможность протекания данн процесса в диффузионной области, необходимо иметь достаточно активны электрод, на котором скорость собственной электродной реакции была значительно больше скорости диффузии UO^{2+}-ионов к электроду. П этом условии наблюдается линейная зависимость между величиной i_d концентрацией UO^{2+}-ионов в растворе в интервале от $1 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ (с точностью до 2—3%), которая сохраняется в присутствии люб количеств уранила.

На рис. 2 представлена полярограмма, снятая в растворе 0,025 $UO_2(ClO_4)_2 + 0{,}5\ N\ NaClO_4 + 0{,}1\ N\ HClO_4$ после электрохимического во становления его в том же приборе при условиях, отвечающих образов нию ионов пятивалентного урана [4]. На $I - E$ кривой имеются две волн соответствующие процессам анодного окисления ионов UO_2^+ (первая волна) и ионов UO^{2+} (вторая волна). В данном случае величина i_d первой волны

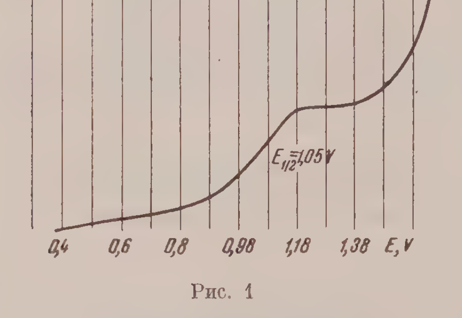


Рис. 1

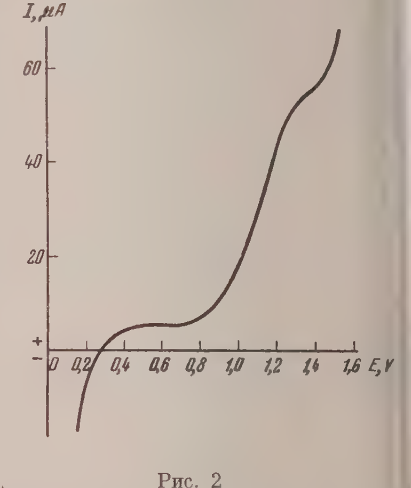


Рис. 2

Рис. 1. Анодная полярограмма, снятая в растворе $1 \cdot 10^{-3}\ M\ UOSO_4 + 1N\ HClO_4$

Рис. 2. Анодная полярограмма, снятая в растворе 0,025 $M\ UO_2(ClO_4)_2 + 0{,}5N\ NaClO_4$ после его электрохимического восстановления

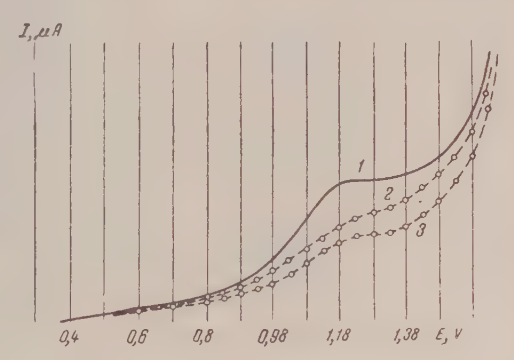
значительно меньше величины i_d второй волны, что объясняется мало концентрацией UO_2^+-ионов в растворе, которые в кислой среде легко всту пают в реакцию диспропорционирования с образованием ионов четыре валентного и вновь шестивалентного урана [2].

Электрохимическое окисление пятивалентного урана как на Pt- (рис. 2) так и на Hg-электродах [4] протекает в одной и той же области потенциа лов.

В предыдущих наших работах [3, 5] было показано, что скорост наложения потенциала может существенно влиять на характеристик анодного процесса, особенно идущего с изменением содержания кисло рода в окисляемом комплексе. Наиболее ярко это влияние проявляетс в реакции окисления ионов UO^{2+} на Pt-электроде. На рис. 3, 4 и изображены серии поляризационных кривых, снятые при различны скоростях наложения потенциала. Кривые при малых скоростях нало жения потенциала снимались следующим образом. Заданный потенциа поддерживался в течение известного промежутка времени и затем поло жение зайчика гальванометра, определяющее величину тока при это потенциале, фиксировалось на фотобумаге в виде точки. Таким путе были получены пунктирные кривые рис. 3 и 4. Кривые *1* (рис. 3) и *1* *4*, *5* (рис. 4) сняты при обычной скорости наложения потенциала, равно 4 mV/сек. Как видно из рисунков, чем меньше скорость наложения по

[пот]енциала, т. е. чем медленнее снимается $I—E$ кривая, тем величина i_d [ме]ньше. Так, на кривой *3* (рис. 4) она составляет всего лишь 30% от ве[ли]чины i_d кривой *1*. Кривая *4* (рис. 4), снятая после медленной кривой *3* [в] конце опыта, оказалась расположенной ниже аналогичной кривой *1*, [по]лученной в начале опыта. Для того чтобы они совпали, потребовалась [по]вторная активация электрода (кривые *5*, *1*).

При больших скоростях наложения потенциала происходит, наобо[ро]т, значительное возрастание предельного тока (рис. 5). Если принять [ве]личину i_d, полученную при $\Delta V/\Delta t = 4$ mV/сек (кривая *1*), за 100%,



[Ри]с. 3. Анодные полярограммы, сня[ты]е в растворе $1{,}9\cdot10^{-3}$ *M* $UOSO_4$ + $1N$ $HClO_4$ при различных скоро[ст]ях наложения потенциала: *1* — [Δ]$V/\Delta t = 4$ mV/сек.; *2* — заданный по[те]нциал поддерживался в течение 30 сек. и *3* — 60 сек.

[т]о при $\Delta V/\Delta t = 8$ mV/сек. (кривая *2*) она становится равной $\sim$ 160%, [а] при $\Delta V/\Delta t = 32$ mV/сек. (кривая *3*) она уже увеличивается до $\sim$ 270%. [Т]аким образом увеличение скорости наложения потенциала в 8 раз вы[з]ывает возрастание предельного тока почти в 2,5 раза. Причем при дан[н]ой скорости наложения потенциала сохраняется линейная зависимость

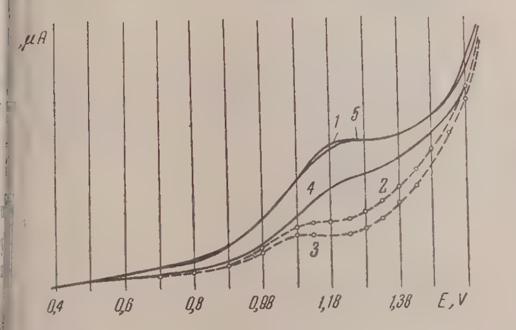


Рис. 4. Анодные полярограммы, снятые в растворе $1{,}9\cdot10^{-3}$ *M* $UOSO_4$ + + $1N$ $HClO_4$ при различных скоростях наложения потенциала: *1*, *4*, *5* — $\Delta V/\Delta t = 4$ mV/сек.; *2* — заданный потенциал поддерживался в течение 2 мин. и *3* — 5 мин.

между величиной i_d и концентрацией UO^{2+}-ионов в растворе с точностью до 5—7%. Это открывает путь к дальнейшему повышению чувствительности метода анодной полярографии для определения очень малых концентраций солей четырехвалентного урана в растворе. Однако необходимо учитывать, что использование данного метода для аналитических телей возможно только при соблюдении следующих условий: наличия предварительной активации поверхности электрода, постоянной скорости наложения потенциала и постоянной скорости вращения электрода.

М е х а н и з м р е а к ц и и. На примере реакций анодного окисления H_2SO_3, HNO_2, H_2O_2 и других на Pt-электроде нами были развиты основные теоретические представления о решающей роли поверхностных кислородных соединений платины, образующихся на электроде во время его анодной поляризации, в некоторых окислительных процессах, протекающих с изменением содержания кислорода в окисляемом комплексе. Эта точка зрения нашла свое подтверждение в эксперимен-

тальных результатах, полученных в настоящем исследовании. Опы показали, что реакция анодного окисления UO^{2+}-ионов на Pt-электро протекает с большим перенапряжением (0,6 V), так как нормальн окислительно-восстановительный потенциал системы $UO^{2+} + H_2O$ $\rightleftarrows UO_2^{2+} + 2H^+ + 2e$ в кислых растворах равен 0,407 V [6], а $E_{1/2}$ = 1,05 V. При потенциалах протекания реакции имеет место электр химическая адсорбция кислорода на платине [7]. Наблюдаемая резк зависимость кинетики процесса от состояния поверхности Pt-электро (активации и скорости наложения потенциала) указывает на то, ч скорость реакции анодного окисления ионов четырехвалентного ура

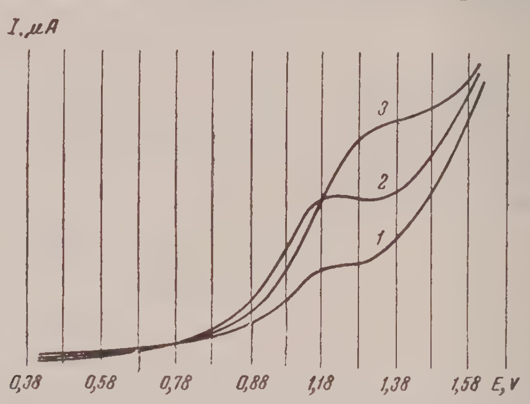


Рис. 5. Анодные полярограммы, снятые в растворе $2{,}5 \cdot 10^{-3} M$ $UOSO_4 + 1N$ $HClO_4$ при различных скоростях наложения потенциала: 1 — $\Delta V / \Delta t$ = = 4 mV/сек.; 2 — $\Delta V / \Delta t$ = 8 mV/сек. и 3 — $\Delta V / \Delta t$ = 32 mV /сек.

в уранил-ионы не определяется разрядом UO^{2+} на поверхности платины По-видимому, и в этом случае, как в вышеуказанных реакциях, медлен ной стадией процесса является взаимодействие окисляемого иона с адсор бированным на поверхности платины кислородом, согласно уравнению

$$UO^{2+} + Pt(O)_{адс} \rightarrow Pt + UO_2^{2+} \quad (1)$$

Электрохимическую адсорбцию кислорода на платине можно схемати чески представить следующим образом:

$$Pt + H_2O \rightarrow Pt(O)_{адс} + 2H^+ + 2e. \quad (2)$$

Очевидно, что скорость реакции (1) должна зависеть от прочности связи кислорода с платиной, которая, как известно, определяется временем жизни окисла [8]. Экспериментально это положение подтверждается зависимостью кинетики изучаемого процесса от скорости наложения потенциала. Действительно, при малых скоростях наложения потенциала, т. е. при медленной поляризации Pt-электрода прочность связи кислорода с платиной увеличивается, что выражается в уменьшении скорости анодного окисления UO^{2+}-ионов. Обратная картина наблюдается при больших скоростях наложения потенциала. В противоположность процессу необратимого окисления ионов четырехвалентного урана в шестивалентное состояние, реакция электрохимического окисления ионов UO_2^+ в UO_2^{2+}, которая сводится только к переносу заряда, протекает обратимо с достаточно большой скоростью как на ртутном, так и на платиновом электродах [4].

Таким образом, на основании установленных закономерностей протекания восстановительных процессов в изучаемой системе [9, 10] и данных

тоящей работы, можно сделать заключение, что электрохимические слительно-восстановительные процессы в водных растворах солей на, идущие только с изменением заряда иона, протекают обратимо е требуют энергии активации. Для процессов же, связанных с ве-твенным изменением иона (присоединение или отнятие кислорода) бходима бо́льшая энергия активации.

Реакция анодного окисления UO^{2+}-ионов в присутствии H_2O_2, HNO_2 и ионов Cr^{3+}

Прежде чем исследовать влияние H_2O_2 и HNO_2 на процесс анодного сления UO^{2+}-ионов, нами были изучены реакции анодного окисления)$_2$ и HNO_2 на Pt-электроде в тех же самых условиях проведения опы- [3]. Оказалось, что $E_{1/2}$ анодного окисления H_2O_2 (1,14 V) и HNO_2 23 V) близки к $E_{1/2}$ анодного окисления UO^{2+}-ионов (1,05 V). Это ьно затрудняло изучение кинетики процесса в присутствии этих еществ.

Опыты, проведенные с растворами, содержащими смесь H_2O_2 и UO^{2+}-нов в различных концентрациях, показали, что при наличии в растворе

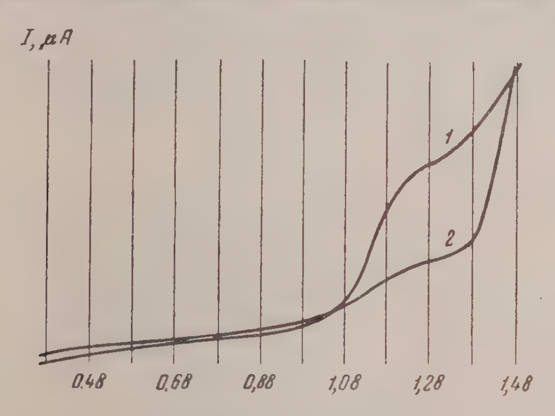


Рис. 6. Анодные полярограммы, снятые в растворах: *1* — $1{,}8\cdot10^{-3}$ *M* $UOSO_4 + 1N\ HNO_3$ и *2* — $1{,}8\cdot10^{-2}$ *M* $UOSO_4 + 1{,}2\cdot10^{-3}$ *M* $H_2O_2 + 1N\ HNO_3$

зивалентных количеств обоих компонентов на $I-E$ кривых отсутст-вют полярографические волны, характеризующие процессы анодного исления этих компонентов. При избытке в растворе одного из них полярограмме появляется одна волна, предельный ток которой соот-ветствует избыточной концентрации окисляемого компонента (рис. 6). Если последним является H_2O_2, то на полярограмме, снятой после дли-тельного продувания через такой раствор азота, эта волна исчезает (H_2O_2 разложится на Pt, и ее концентрация станет равной нулю), в противном случае она останется без изменения. Полученные результаты легко объяс-няются протеканием в растворе химической реакции окисления UO^{2+}-ионов перекисью водорода $UO^{2+} + H_2O_2 \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O$, скорость ко-торой намного больше скорости электрохимического окисления UO^{2+}-ионов на Pt-электроде.

Другая картина наблюдается при полярографическом анализе раство-ров 1 *N* $HClO_4$, содержащих смесь UO^{2+}-ионов и HNO_2. Поляризационные кривые, снятые в таких растворах, имеют одну волну, предельный ток которой равен сумме предельных токов анодного окисления каждого ком-понента в отдельности. Однако определить концентрацию UO^{2+}-ионов в такой смеси можно по разности предельных токов, измеренных до и

после удаления из раствора HNO_2 путем продувания через него аз(в течение 2—3 час.

В присутствии ионов Cr^{3+}, которые, как показали опыты, не подв гаются электрохимическому окислению на Pt-электроде в данных ус. виях, кинетика анодного окисления ионов UO^{2+} не меняется, если к(центрация Cr^{3+}-ионов не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ *M*. В противном случае (резко падает, что по-видимому, объясняется адсорбцией хрома на пове] ности платины.

Реакция анодного окисления UO^{2+}-ионов в раство 1 *N* HNO_3. Электрохимическое окисление четырехвалентного урана в р. творе 1 *N* HNO_3 происходит при несколько более положительных пот(циалах (рис. 7, кривая *2*, $E_{1/2} = 1{,}15$ V). Нами не было найдено линейн

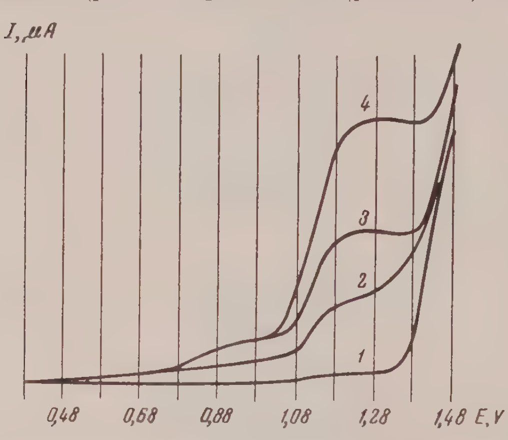


Рис. 7. Анодные полярограм снятые в растворах: *1* —1*N* HNO_3 + 0,5 *M* $Th(NO_3)_4$; *2* — $2 \cdot 10^{-3}$ $UOSO_4$ + 1*N* HNO_3; *3* — $2 \cdot 10^{-3}$ $UOSO_4$ + 0,5 *M* $Th(NO_3)_4$ + 1*N* HN и *4* — $2 \cdot 10^{-3}$ *M* $UOSO_4$ + 0,5 $Th(NO_3)_4$ + 0,1*N* HNO_3

зависимости между величиной i_d и концентрацией UO^{2+}-ионов в раство] При постоянных условиях диффузии наблюдалось изменение i_d во времен Причиной невоспроизводимости опытных данных в этом случае являет химическое взаимодействие HNO_3 с UO^{2+}-ионами с образованием HN(анодное окисление которой протекает в той же области потенциал(Улучшение воспроизводимости результатов достигается уменьшением к слотности раствора до 0,1 *N*.

Было обнаружено каталитическое действие ионов Th^{4+} на скорос изучаемого процесса в азотнокислой среде. Опыты показали, что в пр сутствии в растворе $Th(NO_3)_4$ в концентрации, меньшей чем 0,5 *M*, п] исходит увеличение i_d в несколько раз (рис. 7, кривая *3*). Еще больш увеличение его происходит при уменьшении кислотности раствора 0,1 *N* (рис. 7, кривая *4*). Это позволило в присутствии ионов Th^{4+} изм рить предельные токи, соответствующие значительно меньшим конце трациям четырехвалентных ионов урана: $5 \cdot 10^{-5}$ *M* в растворе 0,5 $Th(NO_3)_4$ + 1 *N* HNO_3, $8 \cdot 10^{-6}$ *M* в растворе 0,5 *M* $Th(NO_3)_4$ + 0,1 *N* HN(Механизм каталитического действия ионов Th^{4+} требует дальнейше изучения.

Выводы

1. Исследована реакция электрохимического окисления ионов четыре валентного урана на Pt-электроде. Установлено, что на *I — E* кривы снятых в 1 *N* $HClO_4$, имеется волна анодного окисления UO^{2+}-ион с $E_{1/2} = 1{,}05$ V и i_d, прямо пропорциональным концентрации UO^{2+}-ион в интервале $1 \cdot 10^{-2} — 2 \cdot 10^{-4}$ *M*. Это позволяет использовать метод ано ной полярографии для аналитических целей.

2. Показано влияние скорости наложения потенциала на полярогр фические характеристики процесса, которое, очевидно, связано с измен нием состояния поверхноси Pt-электрода во времени.

3. Предложен возможный механизм реакции, в котором стадией, опре-дяющей скорость, является взаимодействие ионов UO^{2+} с кислородом, ктрохимически адсорбированным на платине при потенциалах проте-ния реакции.

4. Исследована реакция анодного окисления UO^{2+}-ионов в присутствии $)_2$, HNO_2, ионов Cr^{3+} и в растворах HNO_3, содержащих ионы Th^{4+}.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

R. H. Betts, Canad. J. Researh, **26**, 441, 1948.
H. Heal, Nature, **151**, 225, 1946; Trans. Faraday, Soc., 45, 1, 1949.
К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **27**, 1165, 1953.
А. П. Ратнер и П. И. Чайкин, Сборник работ по радиохимии, Изд-во ЛГУ, **75**, 1955.
Е. И. Яковлева, К. И. Розенталь и Т. С. Филиппов, Ж. физ. химии, **30**, 937, 1956.
В. Г. Хлопин, А. М. Гуревич, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 4, 271, 1943.
Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **27**, 1195, 1953.
Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 25, 565, 1951.
А. П. Виноградов, Доклады Советской делегации на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, АН СССР, Женева, 1955. Исследования в области геологии, химии и металлургии, АН СССР, стр. 72.

THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF QUADRIVALENT URANIUM SALTS ON A PLATINUM ELECTRODE

K. I. Rosental' **and** ***V. I. Veselovskiĭ*** (*Moscow*)

Summary

The report presents the results of a kinetic study on the electrochemical oxidation UO^{2+} ions on a rotating Pt microelectrode, made with the aid of the anodic polaro-aphy method. A wave for the anodic oxidation of UO^{2+} ions with $E_{1/2} = 1.05$ v. and directly proportional to the UO^{2+} ion concentration over the range 1.10^{-2}—2.10^{-4} M is found on the $I - E$ curves obtained in $1N$ $HClO_4$. This makes the method eful for analytical purposes. The effect was shown of the rate of application of tential on the polarographic characteristics of the process, connected with change in ate of the surface of the Pt electrode with time.

A possible reaction mechanism has been proposed according to which the rate determining stage is the interaction of the UO^{2+} ions with oxygen electrochemically lsorbed on Pt at potentials at which reaction occurs.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

УРАВНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДА

Ю. К. Делимарский и А. В. Городыский

В последнее время в полярографии все большее распространен получают твердые электроды. Теория и практика получения воспрои водимых полярографических кривых с применением твердых электрод в значительной мере уже разработаны [1]. Однако кинетика происход щих при этом процессов еще не вполне выяснена. Поэтому истолкован и математическая интерпретация полярограмм, полученных при помоı твердых электродов, подобно тому как это сделано для ртутно-капел ного электрода, представляет интерес.

Как известно, для описания полярографических кривых электрооса: дения металлов на ртутно-капельном электроде Гейровским и Ильков чем [2] предложено уравнение

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \qquad (\ $$

где φ — потенциал электрода, $\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны, i — прох дящий ток, i_d — предельный ток. Это уравнение предполагает, что акти ность атомов металла, растворяющегося в ртути, и активность ион металла в приэлектродном слое определяются скоростью процессов ди фузии соответственно металла в глубь электрода и ионов к поверхнос электрода. Первая величина пропорциональна i, вторая пропорционалы $i_d - i$. Е. М. Скобцом [3] показана применимость уравнения (1) дл твердых амальгамированных электродов, Ю. К. Делимарским И. Д. Панченко [4] — для твердых электродов при высоких темпер турах. Как и в случае ртутно-капельного электрода, авторы [3, 4] сч тают, что выделившийся металл диффундирует внутрь электрода, о разуя раствор (металлический сплав), концентрация которого на повер ности электрода пропорциональна силе тока.

Однако при обычных температурах нельзя предполагать сколько нибудь значительную диффузию внутрь твердого неамальгамированно электрода. Поэтому Кольтгоф и Лингейн [5] при выводе уравнения п лярографической волны, снятой на твердых электродах, ограничилис рассмотрением только концентрационной поляризации:

$$\varphi = \mathrm{const} + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i). \qquad (\ $$

Между тем, еще Лебланом [6] было установлено наличие в этом случа также электрохимической поляризации, что впоследствии наблюдалос и многими другими авторами. Это побудило нас предпринять попытк вывести уравнение полярографической кривой электроосаждения мета лов на твердых электродах с учетом как концентрационной, так и электр химической поляризации.

Для вывода кинетических закономерностей электроосаждения мета лов мы применили основные положения теории замедленного разряд

іов, развитой А. Н. Фрумкиным и его школой [7]. В соответствии этой теорией скорость разряда ионов равна

$$\vec{i} = k' \, [\mathrm{Me}^{n+}]_s^x \, e^{(-W_1^0 + \alpha F \varphi n)/RT}, \tag{3}$$

скорость поляризации

$$\overleftarrow{i} = k'' e^{(-W_2^0 - \beta F \varphi n)/RT}, \tag{4}$$

е $[\mathrm{Me}^{n+}]_s$ — поверхностная концентрация ионов на электроде, x — подок реакции, W_1^0 и W_2^0 — энергии активации прямого и обратного процсов при $\varphi = 0$, α и β — постоянные, причем $\alpha + \beta = 1$. Поверхностная нцентрация ионов металла на электроде $[\mathrm{Me}^{n+}]_s$ пропорциональна их ьемной концентрации в приэлектродном ое и определяется скоростью диффузии электроду. При полярографических следованиях обычно принимают

$$[\mathrm{Me}^{n+}]_s = k_1 (i_d - i). \tag{5}$$

спользуя уравнение (5) и пренебрегая оростью обратного процесса (4) для льших перенапряжений, получим

$$\varphi = \mathrm{const} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{(i_d - i)^x}. \tag{6}$$

Как установлено А. Н. Фрумкиным [8], зряд ионов водорода протекает как акция первого порядка. Естественно едположить, что при электроосаждении таллов порядок реакции также равен иницe (в реакции принимает участие лько один вид ионов). Тогда уравнее (6) переходит в следующее:

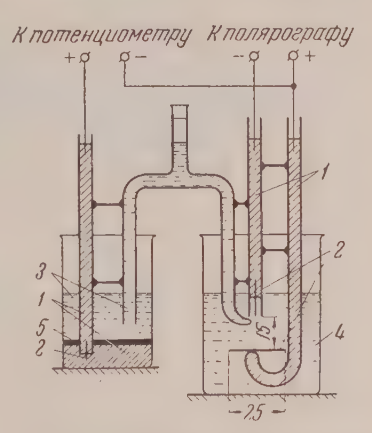


Рис. 1. Полярографическая ячейка: *1* — ртуть; *2* — платина; *3* — фон; *4* — фон с добавкой исследуемого металла; *5* — Hg_2SO_4.

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_d - i}. \tag{7}$$

равнение (7) аналогично уравнению, выведенному А. Н. Фрумкиным] для полярограмм выделения водорода.

Справедливость уравнения (7) проверялась нами при электроосаждеии меди, кадмия, цинка и никеля на платиновом катоде. Полярографиская ячейка представлена на рис. 1. Фоном служил 1 *N* раствор Na_2SO_4, торый содержал 0,001 *г-экв/л* серной кислоты. Катодом служил торец атиновой проволоки диаметром 0,5 *мм*, анодом — пластина размером ·40 *мм*, которая покрывалась соответственно медью, кадмием, цинком ли никелем и помещалась на расстоянии 15 *мм* от катода. Потенциал ода измерялся на потенциометре с точностью до 0,001 V. В качестве авнительного применялся электрод $Hg|Hg_2SO_4$. 1 *N* Na_2SO_4, 0,001 *N* $_2SO_4$, потенциал которого был равен 0,6480 V относительно н. в. э. онец капилляра сравнительного электрода располагался возле катода. ри этом в величину измеренного потенциала входило падение напряения между электродами вследствие сопротивления электролита. В усовиях наших опытов падение напряжения в электролите и поляризаия анода в сумме не превышали для меди, кадмия и цинка 0,002 V, для никеля 0,005 V и поэтому нами не учитывались.

Из полученных данных нами было вычтено значение остаточного тока олярограмма фона). Съемка кривых производилась по установившимся окам на визуальном полярографе с 400 *мм* шкалой.

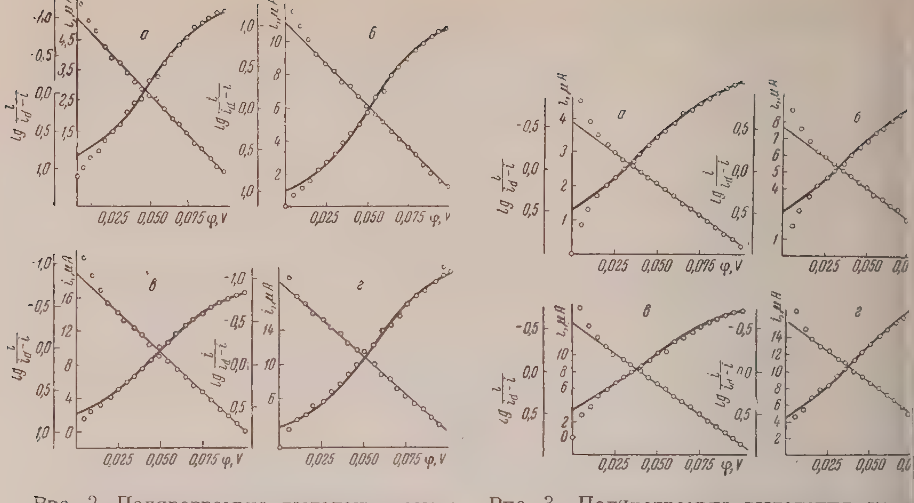


Рис. 2. Полярограммы выделения меди на твердом катоде: *а* — $2 \cdot 10^{-3} N$ $CuSO_4$; *б* — $4 \cdot 10^{-3} N$ $CuSO_4$; *в* — $6 \cdot 10^{-3} N$ $CuSO_4$; *г* — $8 \cdot 10^{-3} N$ $CuSO_4$

Рис. 3. Полярограммы выделения кадм на твердом катоде: *а* — $2 \cdot 10^{-3} N$ CdS *б* — $4 \cdot 10^{-3} N$ $CdSO_4$; *в* — $6 \cdot 10^{-3} N$ CdS *в* — $8 \cdot 10^{-3} N$ $CdSO_4$

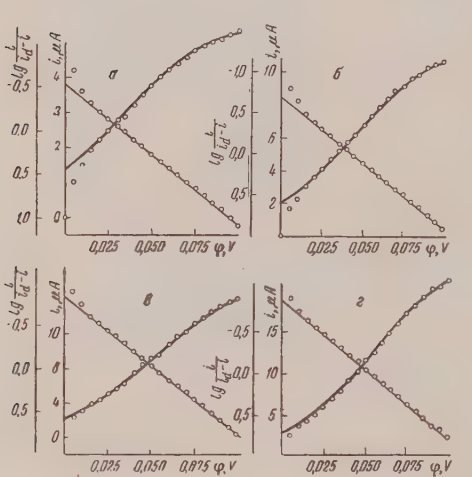


Рис. 4. Полярограммы выделения цинка на твердом катоде: *а* — $2 \cdot 10^{-3} N$ $ZnSO_4$; *б* — $4 \cdot 10^{-3} N$ $ZnSO_4$; *в* — $6 \cdot 10^{-3} N$ $ZnSO_4$; *г* — $8 \cdot 10^{-3} N$ $ZnSO_4$

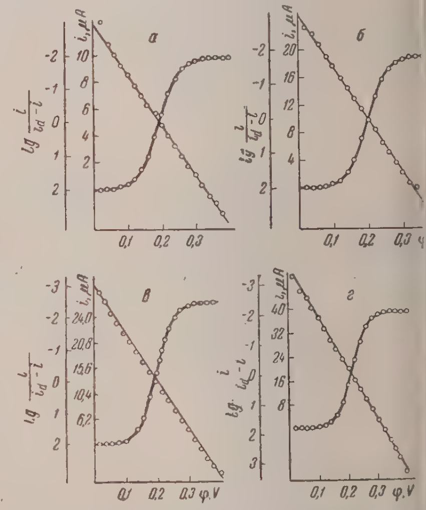


Рис. 5. Полярограммы выделения ни ля на твердом катоде: *а* — $2 \cdot 10^{-3} N$ NiS(*б* — $4 \cdot 10^{-3} N$ $NiSO_4$; *в* — $6 \cdot 10^{-3} N$ NiS(*г* — $8 \cdot 10^{-3} N$ $NiSO_4$

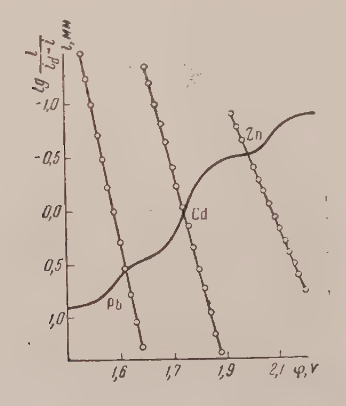


Рис. 6. Полярограмма выделения свинца, кадмия, цинка на вращающемся платиновом катоде, полученная в работе [9]

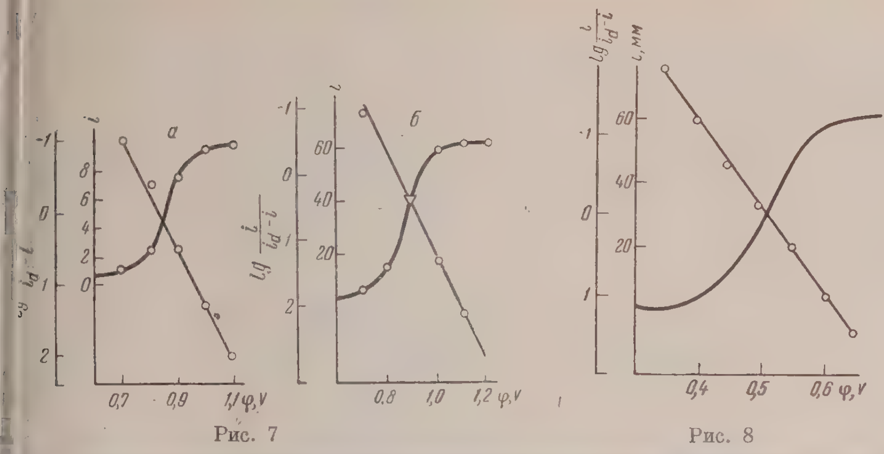


Рис. 7

Рис. 8

с. 7. Полярограммы выделения кадмия на платиновом катоде, полученные в работе)]; *а* — установившиеся токи; *б* — максимальные токи (*i* выражено в делениях гальванометра)

с. 8. Полярограмма выделения меди из раствора $[Cu(NH_3)_2]^+$ на платиновом катоде, полученная в работе [11]

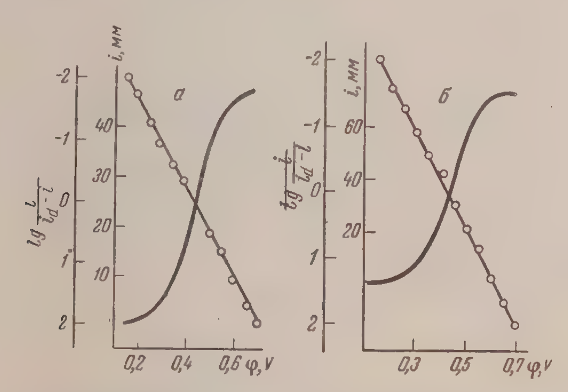


Рис. 9. Полярограмма выделения мышьяка на платиновом катоде, полученная в работе [12]: *а* — 0,064 *мг/мл* $AsBr_3$; *б* — 0,096 *мг/мл* $AsBr_3$

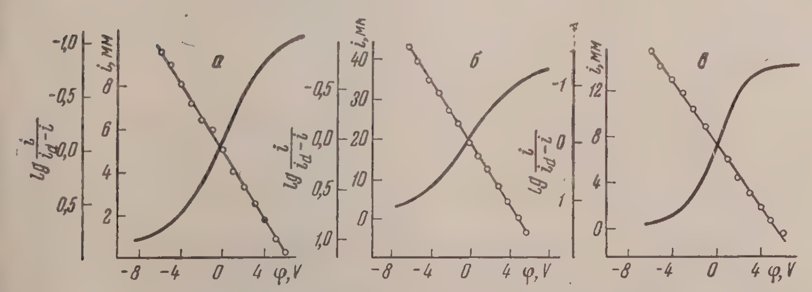


Рис. 10. Полярограммы выделения серебра на серебряном катоде и золота на платиновом катоде, полученные в работе [13]; *а*—серебряный катод длиной 5 *мм*; *б* — серебряный катод длиной 20 *мм*; *в* — платиновый катод

На основании полученных полярограмм строились графики в ординатах φ, $\lg \frac{i}{i_d - i}$ (рис. 2—5), которые дали прямые линии с нак ном 2,3 $(RT/\alpha nF)$. Величина α в наших опытах находилась в предел 0,4÷0,6 и не зависела от концентрации исследуемого металла.

Полученные данные хорошо подтверждают справедливость урав ния (7). Для меди, кадмия и цинка значения силы тока при малых нап жениях меньше теоретических, ожидаемых по уравнению (7). Эти отк нения вполне закономерны, так как при малых напряжениях значите обратный процесс ионизации (4), которым мы пренебрегли при выв уравнения (7) и который незначителен для сильно поляризующего никеля.

Нами были исследованы также данные, полученные на твердых эле родах Е. М. Скобцом и С. А. Качеровой [9], Е. М. Скобцом, П. П. Л ровым и В. Д. Рябоконь [10], И. Д. Панченко [11], И. Л. Абарбар ком и Л. И. Ковальским [12], С. К. Чирковым [13]. Для этого опуб кованные ими кривые были увеличены примерно в 10 раз и измерен Эти кривые (рис. 6—10) также подтверждают справедливость уравнен (7), хотя величина α здесь колеблется в пределах 0,14÷0,66

Выводы

1. Показано, что попытки Кольтгофа и Лингейна истолковать поля графические кривые, полученные при электроосаждении метал на твердых электродах, с точки зрения наличия одной только концент ционной поляризации лишены оснований.

2. Исходя из теории замедленного разряда, авторами выведено ур нение (7) полярографических кривых электроосаждения металлов твердых электродах.

3. Справедливость уравнения (7) подтверждена экспериментально примерах электроосаждения меди, кадмия, цинка и никеля на плати вом катоде. Это уравнение находится в хорошем согласии с эксперим тальными данными других авторов.

Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
16.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм, Н. А. Атаманенко, Заводск. лаборатория, 14, 131, 1948, 15, 1291, 1949; Е. М. Скобец, И. Д. Панченко, В. Д. Рябоконь, Заводск. лаборатория, 14, 1307, 1948; Е. М. Скобец, Н. Кавецкий, Заводск. лаборатория, 15, 1299, 1949, 18, 39, 1952; С. И. Синякова, Труды Всес. конф. анал. х., Изд-во АН СССР, М.—Л., 1943, т. 2, стр. 5 С. Д. Миллер, там же, стр. 551; Ю. С. Ляликов, В. И. Кармази Заводск. лаборатория, 14, 138, 144, 1948; H. A. Leitinen, I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem., 45, 1061, 1079, 1941.
2. J. Heyrovsky, D. Ilkovic, Collection, 7, 198, 1935.
3. Е. М. Скобец, Полярография на твердых электродах, Диссертация, М СССР, КЛХИ, Киев, 1951.
4. Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Докл. АН СССР, 91, 115, 19 Укр. хим. ж., 19, 47, 1953; И. Д. Панченко, Укр. хим. ж., 22, 153, 1956.
5. И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн, Полярография, ГХИ, М.—Л., 19 стр. 160.
6. M. Le Blanc, Abhandl. Deutsch. Bunsen Gesellsch. No. 3, 1910.
7. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., 160, 116, 1932, 164, 121, 1933, Acta ph chim. URSS, 12, 481, 1940, 18, 23, 1943, Ж. физ. химии, 24, 244, 1950; З. А. И фа, Ж. физ. химии, 13, 1435, 1939; П. Д. Луковцев, С. Д. Левин А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 13, 916, 1939; П. И. Долин, Б. В. Эр лер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 14, 886, 907, 916, 1940; З. А. Ио и А. Н. Фрумкин, Ж. физ.химии, 18, 268, 1944; А. Н. Фрумкин, З. Иофа и В. С. Багоцкий, Ж. физ. химии, 21, 241, 1947; 25, 1117, 19 В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, Ж. физ. химии, 13, 605, 8 1939.

А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
Е. М. Скобец, С. А. Качерова, Заводск. лаборатория, 13, 133, 1947.
Е. М. Скобец, П. П. Туров, В. Д. Рябоконь, Заводск. лаборатория, 14, 772, 1948.
И. Д. Панченко, Укр. хим. ж., 17, 872, 1951.
И. Л. Абарбарчук, Л. И. Ковальский, Заводск. лаборатория, 19 651, 1953.
С. К. Чирков, Заводск. лаборатория, 14, 1300, 1948.

THE EQUATION FOR THE POLAROGRAPHIC CURVES OF THE ELECTRODEPOSITION OF METALS ON SOLID ELECTRODES

***Yu. K. Delimarskiĭ* and *A. V. Gorodyskiĭ* (*Kiev*)**

Summary

In the present work the electrodeposition of copper, cadmium, zinc and nickel on a ‹pla›tinum cathode has been studied with the aid of polarographic curves. A 1*N* aqueous ‹sol›ution of Na_2SO_4 containing 0.001 g. eq. H_2SO_4 per liter served as supporting elect‹ro›lyte. The polarographic curves obtained were found to be well described by the equa‹tio›n

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_d - i},$$

‹wh›ere φ is the potential of the cathode, $\varphi_{1/2}$ —the half-wave potential, R is the gas con‹sta›nt, T—the absolute temperature, α—a constant, n—the change in ionic charge during ‹ele›ctrolysis, F—the quantity of Faradays, i—the current passing, and i_d—the limiting ‹cu›rrent. The equation may be derived on the basis of the slow ionic discharge theory. The ‹va›lidity of the equation is confirmed by the experimental data of other authors.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

VII. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ BF_3, CF_4 И SiF_4

В. Н. Кострюков, О. П. Саморуков и П. Г. Стрелков

Занимаясь вопросом о природе фазовых переходов в твердых тела Эйкен и Шредер [1] обнаружили превращения в твердых BF_3, C] SF_6. Наше внимание привлекли следующие утверждения этих авт ров.

1. Превращение в твердом CF_4, резко выраженное, происход изотермически. Температура его 76,23°K, теплота превращения ~3 *кал/моль*; температура тройной точки 89,47° K, теплота плавлен ~167 *кал/моль*. По приведенным выравненным значениям теплоемкости, ~4,5° ниже тройной точки, начинается прогрессирующее падение изм ренных значений теплоемкости (своего рода «отрицательное предпла ление»). По оценке содержание примесей в препарате <0,1%.

2. Превращение в твердом BF_3 происходит при 142,15°K, тепло его ~ 18 *кал/моль*. Температура плавления 144,46° K, теплота ~10 *кал/моль*. Пик превращения резко ограничен со стороны низких темп ратур и нерезко со стороны высоких: между температурой превращен и тройной точкой теплоемкость спадает лишь до значений, более чо в два раза превышающих ее значения до пика. Гистерезис превращен при нагреве и охлаждении обнаружен не был; авторы не пришли к тве дому заключению, является ли превращение изотермическим. По оценк в препарате BF_3 могло содержаться до 0,7% примесей.

Нам казалось, что реальность спадания теплоемкости перед тройно точкой у CF_4 крайне сомнительна, а изотермичность превращения н столь бесспорна.

По всей вероятности, нерезкость превращения в твердом BF_3 со сто роны высоких температур была обусловлена тем, что контур пика ра мазывало резко выраженное предплавление. Принимая во внимани что тепловой эффект превращения, описанного Эйкеном и Шредеро не велик, а возможное содержание примесей в препарате значительно мы склонялись к предположению, что этот фазовый переход может быт отнесен к разряду ложных [2].

Вследствие этого мы повторили калориметрическое исследование BF и CF_4, а, кроме того, исследовали родственный последнему SiF_4.

Экспериментальная часть

Мы пользовались ранее описанной методикой [3—5]. Массу же газа, подаваемог в калориметр, определяли, в отличие от [5], взвешиванием в тонкостенных баллона из нержавеющей стали при комнатной температуре [6].

Чистоту наших препаратов мы оценили по вант-Гоффу, определив депресси температур тройных точек. Для этого мы снимали зависимость от фазового состав температуры равновесия между твердой и жидкой фазой, которая устанавливалас в калориметре по мере частичного расплавления препарата. Дозируя подводиму к калориметру энергию в соответствии с ранее определенной теплотой плавления, мы задавали количество жидкой фазы от 4—5% до 95—98%. Из кривой фазовый состав — равновесная температура мы могли определить депрессию Δ_0 начала затвердевания

по формуле:

$$\Delta_0 = \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}},$$

где x_n — содержание жидкой фазы, соответствующее равновесной температуре T_n.
Температура тройной точки чистого вещества получалась повышением измеренного значения начала затвердевания препарата на величину найденной депрессии.

Мы располагали двумя препаратами BF_3, из которых BF_3-1 был синтезирован в Институте физических проблем Н. Н. Михайловым. Препарат BF_3-2, а также образцы ... и SiF_4 были любезно предоставлены нам Институтом прикладной химии.

BF_3-1 был синтезирован по реакции

$$6KBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 6KHSO_4 + 3H_2O + 8BF_3$$

нагревом при значительном избытке серной кислоты в стеклянной аппаратуре. Полученный продукт был дважды перегнан в вакууме с отбрасыванием последних 10%

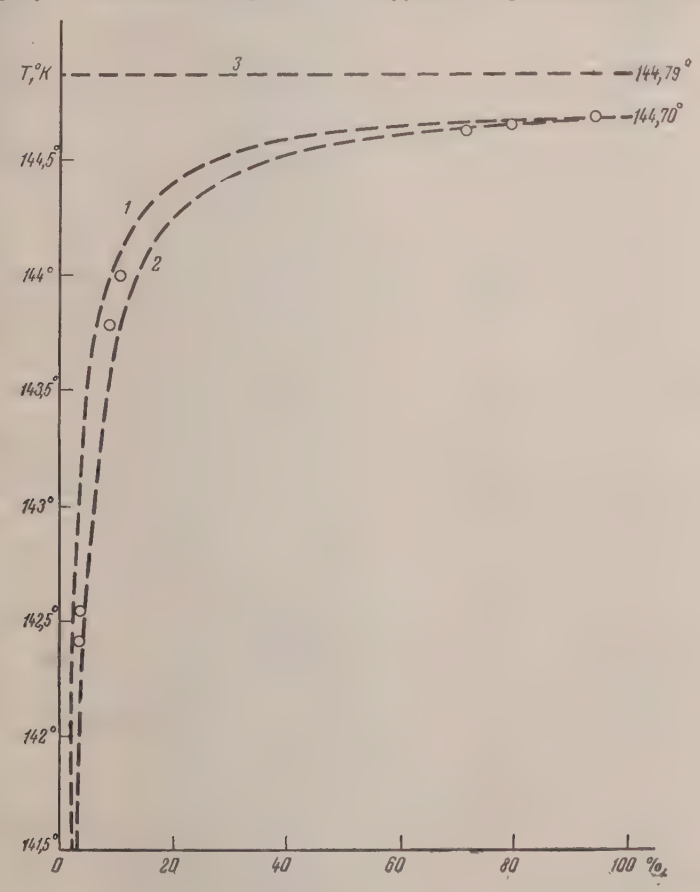


Рис. 1. Температура равновесия между твердым и жидким BF_3-2 в зависимости от содержания жидкости в калориметре: 1 — Δ_0=0,07; 2 — Δ_0=0,11

... пропущен через активированный уголь при — 80°C. Мы не определяли его чистоту, но по положению максимума эффективной теплоемкости на интервале плавления можно было заключить, что содержание примесей могло достигать ~1,5%.

По нашей оценке, в BF_3-2 содержалось 0,21 мол. % примесей.

Рис. 1 дает представление об определении равновесной температуры и депрессии в случае BF_3-2.

Предоставленный нам препарат тетрафторметана был получен из трифторхлорметана и очищен трехкратной разгонкой на лабораторной колонке. По нашей оценке, он

содержал 0,08 мол. % примесей. Эйкен и Шредер получали CF_4 прямым воздейст фтора на древесный уголь при высокой температуре с последующей ректификац так что можно было ожидать, что в их препарате присутствовали иные загрязне

Препарат тетрафторсилана не был достаточно чистым и, по нашей оценке, содер 0,84 мол. % примесей.

Результаты исследования. Исследуя BF_3-1, мы на при 136,9°K пик теплоемкости с интегральной теплотой 34 *кал/м* который был весьма узким (занимал интервал 1—1,5°) и переходил стороны высоких температур в резко выраженное предплавление (рис.

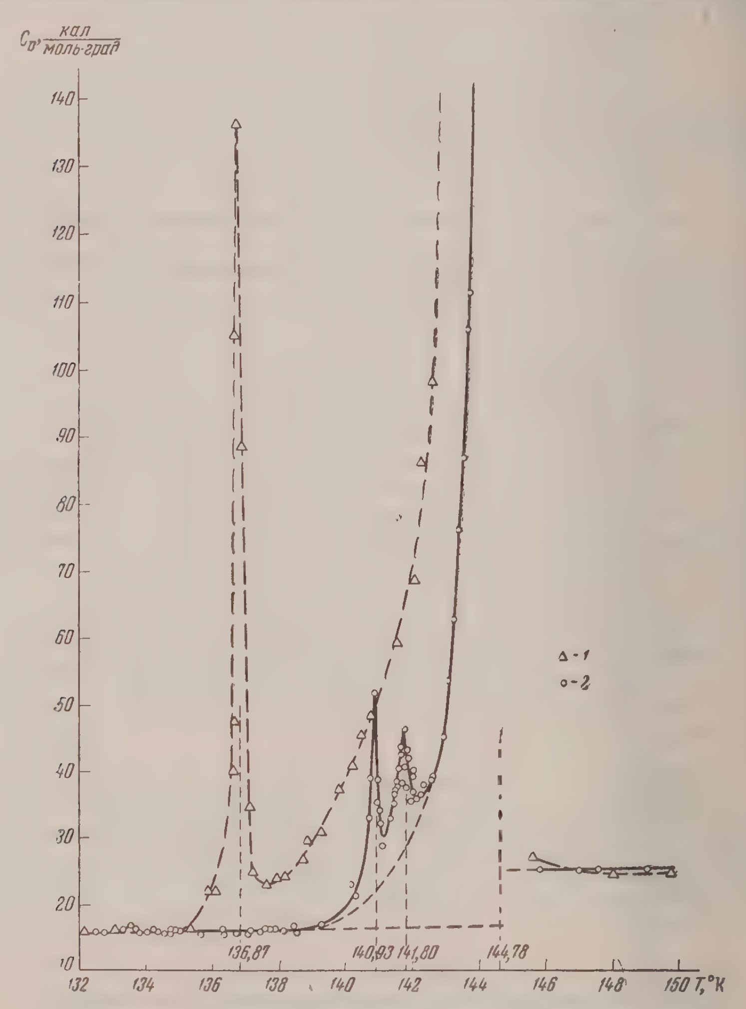


Рис. 2. Теплоемкость BF_3 вблизи плавления: *1* — BF_3-1; *2* — BF_3-2

Температура плавления, определенная как максимум эффективной тепл емкости на интервале плавления, оказалась 144,0°K. Принимая внимание загрязненность препаратов и способ определения температу плавления, следует считать, что эта температура достаточно удовлетвор тельно совпала со значением 144,46°K, приведенным Эйкеном и Шред ром. В то же время температуры фазовых переходов разошлись бол чем на 5°.

У BF_3-2 область предплавления существенно уже, температура н чала затвердевания 144,70°K, что соответствует тройной точке сове

но чистого BF_3 при 144,79 ± 0,02°K. В области твердой фазы обна-
ились два острых пика теплоемкости (рис. 2): при 140,93°K с изме-
ием энтальпии на 13,6 *кал/моль* и при 141, 80°K, изменяющий энталь-
на 9,6 *кал/моль*. Кроме того, около 133,5°K, может быть, есть
подъем теплоемкости, близкий к пределу погрешности измерений
значительным изменением энтальпии.

Мы профильтровали BF_3-2 через активированный уголь при —80°C.
орбировавшийся газ, который мы не анализировали, имел красно-
ую окраску. Фильтрат мы вновь
ледовали, причем обнаружилось не-
ьшое (около 0,2°) смещение пиков
лоемкости в сторону высоких тем-
атур.

Наконец, к пробе BF_3-2 мы доба-
и 0,05 мол. % SiF_4, присутствие
орого очень вероятно, если BF_3 со-
касается со стеклом, и обнаружи-
у такой смеси один пик теплоемко-
(рис. 3). Максимум его оказался
142,34°K, т. е. в пределах 0,2°
пал с максимумом Эйкена и Шреде-
Он связан с изменением энталь-
на ~ 28 *кал/моль*, т. е. несколько
ьшим, чем изменение энтальпии,
занное с пиками BF_3-2 без добавки
F_4. Измерения, результаты которых
бражены на рис. 3, проделаны с 0,1
ля препарата и имели целью получе-
е качественной характеристики.

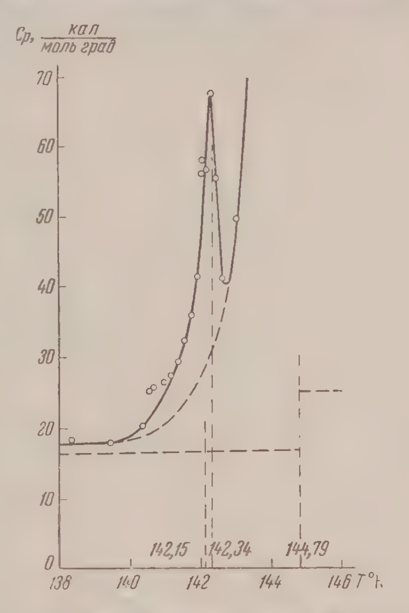


Рис. 3. Теплоемкость вблизи плавления BF_3-2 с добавкою 0,05 мол.% SiF_4

Обнаруженная зависимость характе-
аномалий теплоемкости в твердом
F_3 от происхождения препарата, его
истки и добавления присадки SiF_4 с
сомненностью показывает, что опи-
ный Эйкеном и Шредером фазовый переход относится к ложным [2]
характерен не для решетки и BF_3, а для системы BF_3 — примеси.

Проделав измерения теплоемкости от 12,6° K до плавления, мы не
наружили у BF_3 каких-либо аномалий, кроме описанных, и пришли
выводу, что в твердом трехфтористом боре фазовых переходов нет.

Так как препарат имел значительное содержание примесей, теплота
лавления поглощалась на шестиградусном интервале предплавления
в эвтектической точке, проявлявшейся как аномалия теплоемкости.
оэтому теплота плавления не могла быть определена уверенно, несмотря
вполне достаточную воспроизводимость результатов измерения: десять
пределений, проделанных с двумя навесками BF_3-2 (около 1,1 и 0,78
олей), дали среднее значение 1103,7 *кал/моль* при доверительном интер-
але 0,6 *кал/моль* (вероятность 0,9). Однако неизбежная произвольность
вопросе, что считать теплоемкостью решетки в области предплавления
погрешность определения теплоты плавления эвтектики увеличивают
уверенность в полученном результате. Вероятно, 1104 ± 3 *кал/моль*
вляется удовлетворительным значением теплоты плавления BF_3. Энтро-
ия плавления равна 7,62 ± 0,025 *кал/моль град*. По Эйкену и Шредеру
еплота и энтропия плавления равны 1014 *кал/моль* и 7,02 *кал/моль град*.

Тетрафторметан. Были проделаны две серии измерений
еплоемкости от 12°K до плавления, с навесками около 1,6 и 1,3 моля,
обнаружен фазовый переход, который мы относим к температуре 76,09° ±
± 0,012°K. Температура начала плавления нашего препарата 89,36°K,
то соответствует тройной точке чистого CF_4 при 89,44 ± 0,02°K. Эйкен

и Шредер приписывают точкам перехода и плавления значения 76 и 89,47°К, которые отклоняются от наших на 0,1—0,15° в одну и ту сторону, вероятно, в результате различия температурных шкал.

Как можно видеть на рис. 4, значения теплоемкостей по Эйкену Шредеру тоже достаточно сходятся с нашими, но мы интерпретируем п вращение как фазовый переход второго рода. С температуры ~ 55 начинается прогрессирующее возрастание теплоемкости от 13 *кал/моль г* до 21 *кал/моль град* при 74,45°, но далее подъем становится сто крутым, что разрешающей способности нашей методики недостает, что

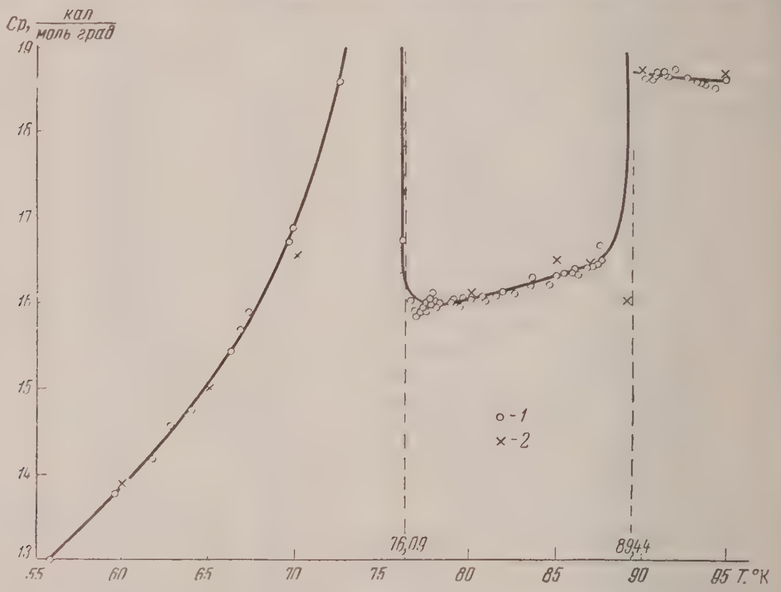


Рис. 4. Теплоемкость CF_4 вблизи плавления: *1* — наши результаты; *2* — по Эйкену и Шредеру

уверенно отличить непрерывное возрастание теплоемкости от изотерм ческого поглощения тепла, всегда несколько размазанного неравн весностью. В нашем случае в максимуме, между 76,078 и 76,102 (средн температура 76,09 ± 0,012°К) теплоемкость достигла 2800 *кал/мол* Время установления температуры составляло часы и неполнота равн весия была неизбежна. Поэтому было невозможно увеличить разрешаю щую способность уменьшением интервалов измерения.

В сторону высоких температур спад теплоемкости весьма крут. Набл даются некоторые гистерезисные явления. Давая калориметру охла даться и при низшей температуре производя измерения, мы наблюдал нормальные значения теплоемкости даже при 76,02°К. Замеченные вр менные эффекты позволяют предполагать, что гистерезис определяетс кинетикой процесса. С 76,5°К теплоемкость всегда имеет нормальн значение. Таким образом спад теплоемкости происходит на интерва ~0,4°, подъем же на 21°. Может быть, остается незначительное влияни послепереходного крыла вплоть до 81°К, но такое заключение в заметн мере произвольно и всецело зависит от того, как провести кривую «но мальной теплоемкости».

Тепловой эффект перехода определялся между 55 и 74,45°К как ра ность между результатами численного интегрирования измеренной те лоемкости и экстраполированной снизу «нормальной»; между ~ 74, и ~ 76°К измеряли поглощение тепла и отнимали от него «нормально возрастание энтальпии между этими температурами. Интегрируема

:ть составила 47,8 *кал/моль*, область пика 366,7 *кал/моль*. Весь тепло-й эффект равен 414,5 *кал/моль*. Выше 78° крыло пика, если оно и с цествует, дает ничтожный вклад.

Энтропия перехода

$$S_{\text{пер}} = \left[S_{55,25°}^{74;45°} + S_{74,45°}^{76,09°}\right] - S_{55,25°}^{76,09°} \text{ «норм.» экстрап} = 5,11 \textit{ кал/моль град},$$

ичем первый член составляет 0,29 э. е. и второй 4,82 э. е. Мы идеали-ровали форму скачка и считали, что при 76,09° теплоемкость падает нормального значения. Тепловой эффект реального спада на протяже-ии 0,4° мы отнесли, вычисляя энтропию, к 76,09°K.

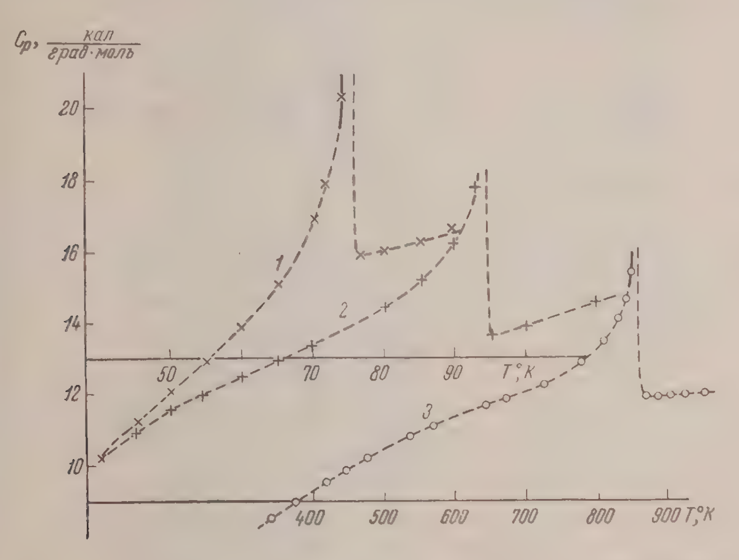


Рис. 5. Теплоемкость твердых: *1* — CF_4, *2* — SF_6 и *3* — SiO_2 вблизи фазового превращения

Воспроизводимость результатов велика: среднее из шести определе-ний поглощения тепла между 74,4 и 78°K с вероятностью 0,9 имеет дове-рительный интервал ± 0,04%. Однако неизбежный произвол в определе-нии «нормальных» термодинамических величин приводит к тому, что вряд ли величина энтропии перехода могла быть установлена лучше, чем до сотых единиц.

В соответствии с достаточной чистотой препарата область предплав-ления не широка. Аномальное спадение теплоемкости перед плавлением, описанное Эйкеном и Шредером, не подтвердилось (рис. 4). Энтальпия плавления оказалась равной 165,8 *кал/моль* (7 измерений, доверительный интервал при вероятности 0,9 составляет ± 0,16%). Энтропия плавле-ния 1,85 *кал/моль град*. Эйкен и Шредер для энтальпии и энтропии плав-ления CF_4 предлагают значения 167,3 *кал/моль* и 1,87 э. е., мало от-личающиеся от наших.

В заключение мы хотели бы отметить, что фазовый переход в CF_4, описанный Эйкеном и Шредером, переход в SF_6 и $\alpha \rightleftarrows \beta$ переход в кварце имеют отчетливые черты сходства, как видно на рис. 5. Мы полагаем, что все они относятся ко второму роду.

Т е т р а ф т о р с и л а н. Были проделаны измерения теплоемкости на трех навесках нашего препарата (~ 1,5—0,85—0,76 молей) от 13°K до плавления и обнаружена одна аномалия в виде острого пика при 176,6°K с тепловым эффектом 40 *кал/моль*.

Температура начала затвердевания нашего препарата оказалась ра ной 186,02°K, депрессия — 0,26°. Отсюда температура тройной точк чистого SiF_4 оказывается равной $186{,}28 \pm 0{,}05$°K. Предплавление весьм сильно развито и со стороны высоких температур, размывает контур пи теплоемкости, отстоящего от плавления на 9,5° (рис. 6).

Реальность превращения с небольшим тепловым эффектом отмече ного на образце, значительно загрязненном (0,84% примесей), внушал сомнение. Мы приняли меры для освобождения препарата от возможно примеси воздуха путем повторных замораживаний с откачкой до хороше вакуума и шестикратно перегнали его при ~ 195°K. Измерения, повт

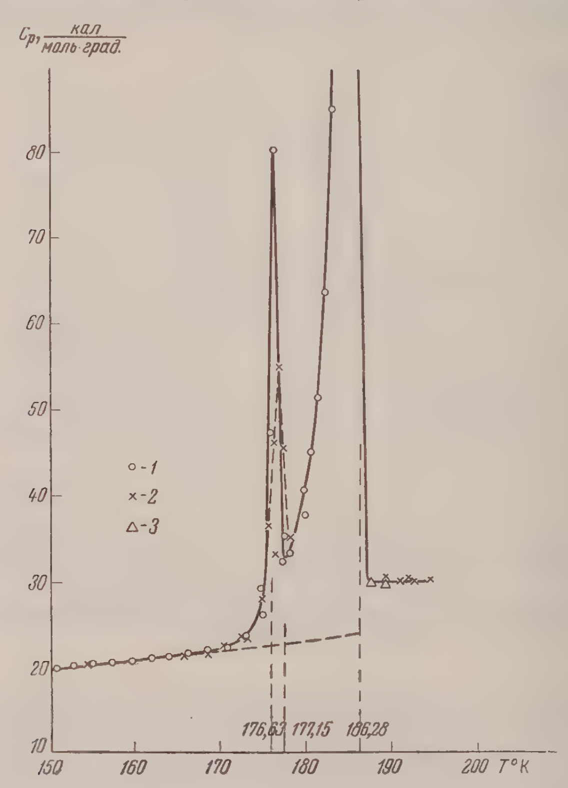


Рис. 6. Теплоемкость SiF_4 вблизи плавления: *1* — исходный препарат; *2* — после дополнительной очистки; *3* — дополнительные измерения

ренные после такой обработки, показали понижение пика и смещение его по температуре на 0,5° вверх (рис. 6). На основании этого наблюдения мы сочли, что аномалия вызвана плавлением присутствующей эвтектики и что SiF_4 фазовых переходов между 13°K и плавлением не имеет.

Калориметрическое определение энтальпии и энтропии плавления раствора, даже слабого, как в настоящем случае, не может дать точных результатов.

Мы считали, что лучшее приближение к значению энтальпии плавления может быть получено суммированием теплового эффекта эвтектического плавления с разницей между измеренным возрастанием энтальпии на интервале плавления и нормальным возрастанием энтальпии, полученным экстраполяцией. Величину энтропии плавления мы получали, деля найденное значение теплоты плавления на температуру тройной точки чистого SiF_4.

Условившись, какую кривую считать нормальным ходом теплоемкости в области предплавления, мы получили хорошо сходящиеся значения теплоты плавления. Среднее из восьми экспериментальных определений дало значение 2273 *кал/моль* и доверительный интервал (с вероятностью 0,9)±0,045%. Отсюда энтропия плавления равна 11,98 *кал/моль град*.

Из-за произвольности выделения теплоты плавления из экспериментально определенных величин неуверенность полученных значений достигает сотых единицы.

Энтальпии и энтропии плавления

Вещество	Температура тройной точки, °K	Теплота плавления, *кал/моль*	Энтропия плавления, *кал/моль град*
BF_3	144,79±0,02	1104	7,62
CF_4	88,44±0,02	165,8	1,85
SiF_4	186,28±0,05	2273	11,98

Выводы

1. Между 12—13°K и температурой плавления исследована теплоемкость BF_3, CF_4 и SiF_4.

Трехфтористый бор в твердой фазе не обнаруживает фазовых переходов. Описанное Эйкеном и Шредером [1] превращение является тепловым эффектом, вызванным присутствием загрязнений в препарате.

Тетрафторметан имеет фазовый переход второго рода со скачком теплоемкости при 76,09° ± 0,012°K. Тепловой эффект перехода составляет 14,5 *кал/моль* и энтропия 5,11.

Тетрафторсилан не обнаруживает фазовых переходов в твердой фазе.

Таким образом на вопрос, поставленный Эйкеном, не ведут ли себя сходным образом кристаллические решетки, составленные из сходных тетраэдрических молекул [7], можно дать отрицательный ответ.

2. Определены температуры тройных точек BF_3, CF_4 и SiF_4, исправленные на величину экспериментально определенной депрессии примесями.

Академия наук СССР
Институт физических проблем
Москва

Поступила
18.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Eucken und E. Schröder, Z. phys. Chem., (B), 41, 307, 1938.
2. В. Н. Кострюков и П. Г. Стрелков, Ж. физ. химии, 28, 1825, 1954.
3. П. Г. Стрелков, А. С. Боровик-Романов и М. П. Орлова, Ж. физ. химии, 28, 345, 1954.
4. П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов, Ж. физ. химии, 28, 459, 1954.
5. В. Н. Кострюков, Р. А. Алиханянц, Б. Н. Самойлов, П. Г. Стрелков, Ж. физ. химии, 28, 650, 1954.
6. Р. А. Алиханов, Заводск. лаборатория, 22, 1202, 1956.
7. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, 1955.

THERMODYNAMIC STUDIES AT LOW TEMRERATURES

V. N. Kostryukov, O. P. Samorukov and *P. G. Strelkov*

Summary

The heat capacities of BF_3, CF_4 and SiF_4 have been investigated between 12—13° K and the melting points.

In the solid state BF_3 reveals no phase transitions. The transformation described by Eucken and Shröder (1) is a heat effect caused by the presence of impurities in the product.

Tetrafluoromethane has a second order phase transition with a jump in the heat capacity at 76.09 ± 0.012° K. The heat effect of the transition is 414.5 *cal/mole* and the entropy 5.11.

Tetrafluorosilane does not reveal any phase transitions in the solid state.

Thus the question raised by Eucken as to whether crystalline lattices composed of similar tetrahedral molecules are endowed with similar properties [ ] may be answered negatively. The triple points of BF_3, CF_4 and SiF_4 have been determined, corrected for the experimentally determined value of impurity depression.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР—ГИДРИРОВАННЫЙ МОНОМЕР

II. ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ В СМЕСИ ГИДРИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ*

А. А. Тагер и В. А. Каргин

За последнее время было выяснено, что свойства высокомолекулярны веществ зависят не только от гибкости их цепей, но и от плотности упа ковки макромолекул, которая может быть оценена из данных термодина мического исследования растворов полимеров. Особенно интересны объектом в этом отношении является раствор полимера в собственно гидрированном мономере. Преимущество такой системы состоит в том что растворенный полимер и растворитель имеют тождественный хими ческий состав. Поэтому отличие теплового эффекта от нулевого значени в таких системах свидетельствует о различии в плотности упаковки высоко полимера и низкомолекулярной жидкости. Эти вопросы подробно был рассмотрены на примерах ряда полимеров [1, 2]. При этом было выяс нено, что поведение неполярных, полярных полимеров и полимеров с боль шими размерами заместителей сильно отличается.

В данной работе объектами исследования служили высокомолекуляр ные соединения, в макромолекуле которых присутствуют разные хими ческие группы в разных соотношениях. В качестве таких соединени были взяты сополимеры бутадиена и стирола и омыленные поливинил ацетаты разной степени омыления. Последние мы будем условно называт сополимерами.

Экспериментальная часть

Сополимеры бутадиена и стирола были получены из Всесоюзного научно-исследо вательского института синтетических каучуков; поливинилацетаты различной сте пени омыления получались путем омыления поливинилацетата [3].

Определение теплот растворения проводилось по методике, описанной ранее [4] Калориметрической жидкостью служила смесь гидрированных мономеров в количеств 70 *мл*. Все определения были сделаны при 25° С.

О м ы л е н н ы е п о л и в и н и л а ц е т а т ы. Исследовались 4 омыленны продукта с весовым процентом ацетильных групп 67, 57, 44 и 9. Все образцы имел одинаковый молекулярный вес [3].

Гидрированными мономерами омыленных поливинилацетатов являются этилаце тат и этиловый спирт. Состав смеси этих жидкостей рассчитывался для каждого об разца следующим образом: весовые проценты ацетильных групп пересчитывались н мольные [3]. Исходя из мольных соотношений остатков $-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-$ и $-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}$, подсчиталось количество граммов обоих растворителей.

Данные по приготовлению смесей гидрированных мономеров при ведены в табл. 1.

Таким образом в каждом опыте состав калориметрической жидкост был тождественен составу сополимера в ампуле, в силу чего следовал

* В экспериментальной части работы принимали участие М. Иовлева и Ю. Трес кунова.

Таблица 1

Вес. % ацетильных групп	Мол. %		Соотношение молей		Навеска, г	
	ацетильных групп	гидроксильных групп	ацетильных групп	гидроксильных групп	этилацетата	этил. спирт
67	95	5	19	1	72,8	2,1
57	71	29	2,4	1	58,6	12,6
44	47	53	1	1,12	44	25,8
9	7	93	1	13,2	7,9	55,0

жидать нулевого теплового эффекта. Действительно, в контрольных пытах, когда и в ампуле и в калориметре была смесь жидких гидрированных мономеров одного состава, температурный ход калориметра после раздавливания ампулы совершенно не изменялся. При раздавливании мпул с сополимерами мы наблюдали незначительные изменения температурного хода. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Интегральные теплоты растворения омыленных поливинилацетатов в гидрированных мономерах

Вес. % ацетильных групп	Навеска, г	$\Delta T°$	C кал/град	$Q_{общ}$, кал	$Q_{уд}$, кал/г	$Q_{уд}$, кал/г средн.
68,6	5,9730	0	—	0	0	0
68,6	6,8180	0	—	0	0	0
67,0	2,2244	0	—	0	0	0
	1,9628	0	—	0	0	0
57,0	1,9916	—0,009	43,5	—0,4	—0,2	—0,2
44,0	2,0942	—0,008	60,7	—0,5	—0,2	—0,2
44,0	1,9189	—0,006	66,1	—0,4	—0,2	
9,0	2,1184	—0,012	61,2	—0,7	—0,4	—0,4
0	1,8873	—0,112	39,4	—4,43	—2,35	—2,3
(поливин. спирт)	1,6332	—0,069	52,3	—3,61	—2,22	

Из таблицы видно, что поливинилацетаты с ацетильными числами 68,6 (исходный поливинилацетат) и 67% растворяются в гидрированных мономерах с нулевыми тепловыми эффектами. По мере увеличения количества групп OH теплота растворения и набухания становится более отрицательной величиной.

В статье [2] было приведено значение теплот набухания поливинилового спирта в этиловом спирте, равное −0,9 *кал/г*. Менее отрицательное значение теплового эффекта, полученное ранее, по-видимому, объясняется тем, что примененный этиловый спирт был недостаточно абсолютирован. Позднее мы абсолютировали спирт путем 8-часового кипячения с хорошо прокаленной негашеной известью с последующей перегонкой над металлическим натрием. Полученный продукт имел уд. вес 0,7859 (т. кип. 24,6° С) (по литературным данным 0,7857 [5]).

Сополимеры бутадиена и стирола (СКС-10, СКС 30, СКС 50, СКС 60, СКС 70, СКС 80, СКС 90.) Гидрированными мономерами цепи сополимеров бутадиена и стирола являются симметричный бутилен и этилбензол. Первый из них при комнатной температуре представляет собою газ и поэтому в качестве калориметрической жидкости использован быть не может. В связи с этим мы подбирали неполярную жидкость, с которой полибутадиен давал бы атермический раствор. Наилучшим образом этому отвечает изооктан (теплота растворения полибутадиена в изооктане равна — 0,26 *кал/г*, в бензине «Галоша» — 0,35 *кал/г*, а в лег-

кой фракции бензина — 0,51 *кал/г*). Поэтому в качестве калориметрической жидкости мы брали смесь этилбензола и изооктана в соотношениях, соответствующих составу данного сополимера. Калориметрические данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Интегральные теплоты растворения сополимеров в смеси гидрированных мономеро[в]

Сополимер	Вес. % этилбензола	Вес. % изооктана	Навеска сопол, *г*	$\Delta T°$	C, *кал/град*	$Q_{общ}$, *кал*	$Q_{уд}$, *кал/г*	$Q_{уд}$, *кал/г* средн.	$Q_{адд}$, *кал/г*
СКС 10	10	90	1,3373	—0,016	25,8	—0,41	—0,31	—0,35	—0,23
			1,1336	—0,016	26,1	—0,42	—0,38		
СКС 30	30	70	1,4860	—0,014	27,1	—0,38	—0,26	—0,23	—0,18
			1,4342	—0,010	27,7	—0,28	—0,19		
СКС 50	50	50	1,1549	—0,002	40,0	—0,08	—0,07	—0,06	—0,13
			1,7400	—0,002	39,5	—0,08	—0,05		
СКС 60	60	40	1,2175	0	41,3	0	0	0	—0,10
			1,5440	0	41,3	0	0		
СКС 70	70	30	1,9370	0	38,9	0	0	0	—0,08
			1,5746	0	40,6	0	0		
СКС 80	80	20	1,3435	0	39,8	0	0	0	—0,05
			2,2208	0	41,4	0	0		
СКС 90	90	10	1,3770	0,002	41,6	0,08	0,06	0,07	—0,03
			1,4932	0,003	41,0	0,12	0,08		

Из таблицы видно, что сополимеры, содержащие большой процент бутадиена (СКС 10, СКС 30), растворяются в смеси собственных гидрированных мономеров с поглощением тепла. По мере увеличения количества фенильных заместителей теплота растворения становится более положительной величиной.

Обсуждение результатов

Согласно соображениям, изложенным в [2], данные табл. 3 свидетельствуют о непрерывном разрыхлении упаковки цепей по мере увеличения количества фенильных заместителей. Упаковка становится более рыхлой, энергия взаимодействия между звеньями цепей ε_{22} уменьшается по абсолютной величине и суммарное значение Q

$$Q = k\,(-\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22} + 2\varepsilon_{12}) \qquad (1)$$

становится более положительным.

Если бы плотность упаковки всех сополимеров была бы такой же, как у полибутадиена, то следовало ожидать аддитивности в теплотах растворения. Стирольные остатки $\underset{\displaystyle C_6H_5}{-CH_2-\overset{}{C}H}$ с молекулами этилбензола должны были бы взаимодействовать с нулевым тепловым эффектом. Остатки бутадиена взаимодействуют с молекулами изооктана с поглощением тепла, равным — 0,26 *кал/г*. Следовательно, аддитивное значение теплоты растворения сополимеров должно быть равно произведению этой величины на весовую долю бутадиена в сополимере. Полученные аддитивные величины приведены в табл. 3.

Из сравнения аддитивных и опытных значений видно, что для СКС 10 и СКС 30 опытные величины теплот растворения более отрицательны, чем аддитивные. Это свидетельствует о том, что наибольшее разрыхление начинается с СКС 30 и дальше оно продолжается непрерывно. Таким образом увеличение числа тяжелых заместителей приводит к разрыхлению в упаковке.

Совершенно иное влияние оказывает присутствие полярных групп OH. увеличением их числа интегральная теплота растворения становится олее отрицательной величиной, что прежде всего указывает на отсутгвие разрыхления. Поглощение тепла в системе поливиниловый спирт— тиловый спирт можно ожидать в двух случаях: либо плотность упаковки олекул поливинилового спирта больше плотности упаковки этилового пирта, либо, наоборот, молекулы этилового спирта упакованы более лотно. Этиловый спирт является сильно ассоциированной жидкостью, следствие образования водородных связей. Наличие водородных свяей в поливиниловом спирте доказано С. Н. Журковым и Б. Я. Левиым [6]. Таким образом оба случая равновероятны. Поэтому закономерости в теплотах растворения омыленных поливинилацетатов в гидриованных мономерах однозначно истолкованы быть не могут.

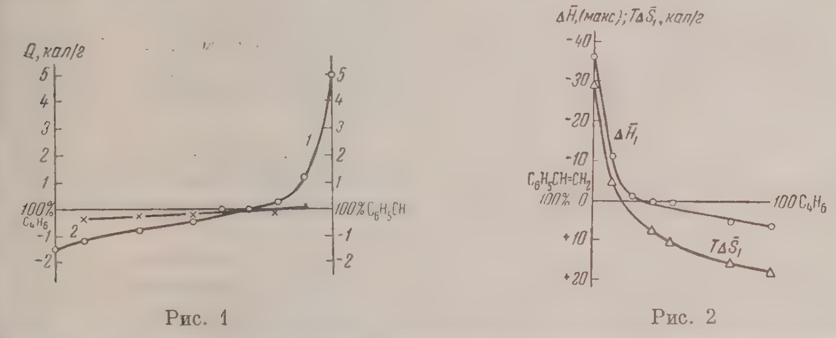


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интегральной теплоты растворения сополимеров бутадиена и стирола от процентного содержания остатков мономеров: *1* — в бензоле; *2* — в смеси гидрированных мономеров

Рис. 2. Зависимость $\Delta\bar{H}_1$ (макс.) и $T\Delta\bar{S}_1$ бензола (при $\omega_2=0{,}9$) от соотношения бутадиена и стирола в сополимере

Из [3] следует, что зависимость интегральных теплот взаимодействия омыленных поливинилацетатов с ацетоном от состава сополимеров имеет тот же характер, что и зависимость, вытекающая из табл. 2. Это позволяет изучать растворы поливинилацетатов в ацетоне. Результаты этих исследований [3] в сопоставлении с табл. 2 с очевидностью свидетельствуют о том, что поливиниловый спирт имеет более плотную упаковку по сравнению с этиловым спиртом и что по мере увеличения числа гидроксильных групп степень упаковки сополимеров возрастает.

Зависимость интегральных теплот растворения сополимеров бутадиена и стирола в бензоле от состава сополимера [7] имеет тот же характер, что и закономерность, следующая из табл. 3 (рис. 1). Это позволяет проводить термодинамические исследования растворов этих сополимеров в бензоле. Проведенное исследование показало, что при переходе от полимера с гибкими цепями к полимеру с жесткими цепями наблюдается непрерывное изменение всех термодинамических свойств растворов, что связано с непрерывным изменением гибкости цепей и плотности их упаковки.

Интересно отметить, что эти изменения не во всей области составов сополимеров происходят аддитивно. Так, если на оси абсцисс отложить состав сополимеров бутадиена и стирола в весовых процентах, а на оси ординат максимальные значения величин $\Delta\bar{H}_1$[7] и значения $T\Delta S_1$[7], отвечающие весовой доле полимера $\omega_2 = 0{,}9$, то получим кривые, представленные рис. 1. Величина $\Delta\bar{S}_1$ является истинной оценкой гибкости цепи сополимера [7], а величина $\Delta\bar{H}_1$, так же как и ΔH — оценкой плотности упаковки. Из рис. 2 видно, что небольшое изменение $\Delta\bar{H}_1$

и $\Delta \bar{S}_1$ происходит при переходе от полистирола к СКС 90. Эти данны свидетельствуют о том, что аддитивность в изменении гибкости и плот ности упаковки наблюдается только в области составов от 20 до 70º бутадиена. Введение 10% бутадиена в цепь полистирола резко изменяе гибкость и плотность упаковки. Приведенная зависимость хорошо сс гласуется с данными А. И. Марей и М. З. Альтшуллер [8], которы нашли, что в области составов от 30 до 70% стирола плотность сополи меров изменяется аддитивно; при переходе от СКС 80 к полистирол имеет место наибольшее изменение плотности.

Выводы

1. Изучена зависимость интегральных теплот растворения сополи меров бутадиена и стирола и омыленных поливинилацетатов в смес их гидрированных мономеров от состава сополимера.

2. Показано, что СКС 10 и СКС 30 в смеси этилбензола и изооктан растворяются с поглощением тепла; по мере увеличения количества тя желых заместителей теплота растворения становится более положитель ной величиной.

3. Показано, что поливинилацетат и слабо омыленные продукты рас творяются в гидрированных мономерах с нулевым тепловым эффектом по мере увеличения числа гидроксильных групп теплота набухания ста новится более отрицательной величиной.

4. Сделан вывод о постепенном разрыхлении упаковки при переход от полибутадиена к полистиролу и о постепенном уплотнении при пере ходе от поливинилацетата к поливиниловому спирту.

Всесоюзный институт
синтетического каучука
Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
18.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
2. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 14, 367, 1952.
3. А. А. Тагер и М. Иовлева, Ж. физ. химии (в печати)
4. В. А. Каргин и С. Папков, Ж. физ. химии, 20, 483, 1946.
5. Справочник химика, т. I, стр. 621, Госхимиздат, 1951.
6. С. Н. Журков и Б. Я. Левин, Химия и физико-химия высокомолекулярны соединений, Изд-во АН СССР, Москва, 1952, стр. 280.
7. А. А. Тагер, Д. Ю. Карлинская, Л. К. Косова и И. А. Юрина Коллоидн. ж., 17, 315, 1955.
8. А. И. Марей и М. З. Альтшуллер, Тр. ВНИИСК, в. 2, 163, 1951.

A THERMODYNAMIC STUDY OF THE SYSTEM POLYMER-HYDROGENATED MONOMER

A. A. Tager **and** ***V. A. Kargin*** (*Sverdlovsk*)

Summary

The heats of solution and of swelling of two series of copolymers in a mixture o their hydrogenated monomers have been determined. The work has shown that in the serie of butadiene-styrene copolymers the heat of solution becomes more positive with increas ing numbers of phenyl substituents. In the series of saponified polyvinylacetates the heat of solution become more negative as the number of hydroxyl groups increase. It has bee inferred that on passing from polybutadiene to polystyrene the packing becomes loose and from polyvinylacetate to polyvinyl alcohol denser.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

АЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ АЦЕТАЛЬДЕГИД — ВОДА — МЕТАН ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*Д. С. Циклис**

В предыдущей работе [1] мы определили растворимость метана в цетальдегиде и ацетальдегида в сжатом метане при давлениях до 100 *атм*. настоящей работе была исследована растворимость ацетальдегида и ды из раствора, содержавшего 43,5% ацетальдегида, в сжатом метане ри давлениях до 80 *атм* и температурах от 1 до 40° С, и растворимость етана в этом растворе.

Исследование было проведено на установке, описанной ранее [2]. ля проверки методики мы определили также растворимость чистой ды в сжатом метане и сравнили наши данные с литературны-и [3].

Кроме того, были измерены парциальные давления ацетальдегида и ды и общее давление над исследованным раствором при тех же темпе-атурах. Методики определения парциальных давлений и анализа были одробно описаны [4] и поэтому мы на них не останавливаемся. Следует олько заметить, что воду поглощали охлажденным до — 15° С хлористым альцием.

Для исследования применяли метан, содержавший 2,5% азота и ,0% высших углеводородов, и ацетальдегид марки «чистый».

Полученные данные приведены в табл. 1—3 и на рис. 1.

Таблица 1

Растворимость ацетальдегида и воды в сжатом метане из раствора, содержащего 43,5% CH_3CHO

1°			20°			40°		
p, ата	CH_3CHO, *г/л* сжат. газа	H_2O, *мг/л* сжат. газа	*p, ата*	CH_3CHO, *г/л* сжат. газа	H_2O, *мг/л* сжат. газа	*p, ата*	CH_3CHO, *г/л* сжат. газа	H_2O, *мг/л* сжат. газа
8,2	0,35	—	13,0	1,12	—	13,3	2,03	—
8,2	0,36	—	23,9	1,35	44,8	12,9	1,93	—
12,9	0,34	—	24,1	1,37	41,8	12,9	1,99	—
13,0	0,34	—	24,1	1,29	—	12,9	2,12	—
29,6	0,53	—	34,1	1,49	69,5	23,9	2,40	—
29,6	0,62	—	32,3	1,48	—	24,6	2,47	—
46,7	0,64	—	48,2	1,87	92,0	25,1	2,42	—
62,0	0,88	—	48,2	1,71	—	48,5	3,86	69,4
61,3	0,89	59,4	48,2	1,93	—	48,3	3,81	68,3
			77,5	3,11	70,1	48,2	3,99	54,7
			77,5	3,11	73,5	47,8	5,25	86,1
			77,1	3,04	67,5	77,5	5,70	73,2
						78,5	5,28	97,4

* Экспериментальную часть работы выполнили А. И. Кофман, Л. И. Шендерей и С. М. Ходеева.

Таблица 2

Растворимость метана в растворе ацетальдегид—вода
(43,5% ацетальдегида)

1°			20°			40°		
p, *ата*	*см³/г*	Мольная доля метана×10³	*p*, *ата*	*см³/г*	Мольная доля метана×10³	*p*, *ата*	*см³/г*	Мольная доля метана×10³
63,0	4,1	4,38	64,5	3,90	4,18	70,0	3,30	3,57
			64,5	4,04	4,32	70,0	2,74	2,94

Таблица 3

Парциальные давления компонентов и общее давление над раствором, содержащим 43,5% ацетальдегида, *мм* рт. ст.

p	*t*° С				
	1°	10°	20°	30°	40°
p_{H_2O}	13,6	20,2	29,5	41,2	56,2
p_{CH_3CHO}	158,0	269,0	446,0	700,0	1048
P_{Σ}	171,6	289,2	475,5	741,2	1104,2
$P_{общ}$	150,0	258,0	441,0	696,0	1050

Рис. 1. Растворимость ацетальдегида в сжатом метане из водного раствора

Так как общее давление над этим раствором достигает атмосферного давления при 30°, то мы определили динамическим методом парциальны давления указанных компонентов при 1,20 и 30° С и экстраполировали полученные данные до 40° С.

Обсуждение результатов

Известно, что для разбавленных растворов* действительно следующее соотношение:

$$f_1'' = K_1'' N_1'', \qquad (1$$

где f_1'' — летучесть первого компонента в газовой фазе, а K_1'' и N_1'' — соответственно коэффициент Генри и мольная доля первого компонента в газовой фазе.

* В данно случае речь идет о газовом растворе первого компонента во втором

Коэффициент Генри не зависит от состава жидкого раствора. Зная K_1'' летучесть компонента в газовой фазе, можно рассчитать его растворимость в сжатом газе над жидким раствором этого компонента любой нцентрации.

Раствор ацетальдегида в сжатом метане является разбавленным раствором. Поэтому для вычисления K_1'' можно воспользоваться данными растворимости чистого ацетальдегида в сжатом метане, полученными ми ранее [1].

Летучесть f_1'' можно вычислить по выражению для вычисления летучести компонента жидкого раствора [5] на том основании, что при вновесии летучести компонента в газовой и жидкой фазах равны.

$$RT \ln f_1 = RT \ln f_1^0 N_1 + A (N_2)^2, \tag{2}$$

е f_1^0 — летучесть чистого ацетальдегида при общем давлении, N_1 — льная доля ацетальдегида в жидком растворе, N_2 — мольная доля этана в этом растворе.

Для расчета f_1^0 определяли летучесть ацетальдегида при давлении его сыщенного пара по значению второго вириального коэффициента цетальдегида и далее рассчитывали f_1^0 по уравнению Пойнтинга. При том принимали, что мольный объем чистого жидкого ацетальдегида не зависит от давления и может быть вычислен по уравнению [6]

$$v_1 = \frac{44}{0{,}8045 - 0{,}001325t}. \tag{3}$$

Обладая данными о растворимости ацетальдегида в сжатом метане зная летучесть ацетальдегида в газовой фазе, мы вычислили по выражению (1) коэффициенты Генри ацетальдегида в газовой фазе (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты Генри ацетальдегида в газовой фазе, *ата* мольная доля

p, ата	1°	20°	40° C	*p, ата*	1°	20°	40° C
5	4,6	5,2	5,4	40	21,7	22,8	26,0
10	9,4	9,4	10,0	50	24,4	25,6	29,6
15	11,5	12,6	13,1	60	26,6	27,8	32,6
20	14,0	15,2	16,0	70	28,5	29,8	34,8
30	18,3	19,5	21,6	80	30,2	31,3	36,7

Теперь по значениям коэффициентов Генри можно вычислить растворимость ацетальдегида в сжатом метане из исследованного нами водного раствора и сравнить данные расчета с экспериментальными данными.

Для осуществления подобного расчета необходимо знать летучесть ацетальдегида в газовой фазе над исследованным водным раствором, вычислить которую мы не можем.

Для приближенных расчетов вместо летучести мы воспользовались определенными нами значениями парциального давления ацетальдегида над исследованным водным раствором, учтя поправку по уравнению Пойнтинга. При этом вместо мольного объема ацетальдегида подставляли его парциальный мольный объем в жидкой фазе, рассчитанный методом засечек. Значение парциального мольного объема в исследованном водном растворе при 19° С равно 46,8 *см³/м*, что близко к значению мольного объема чистого ацетальдегида. Влиянием метана в жидкой фазе на летучесть (парциальное давление) ацетальдегида пренебрегали вследствие малой растворимости метана в водном растворе ацетальдегида.

Рассчитанные нами и интерполированные на равные давления экспериментальные данные приведены в табл. 5. Как видно из этой таблицы,

Таблица 5

Растворимость ацетальдегида в сжатом метане из водного раствора (с 43,5% CH_3CHO), мольная доля·10^3

P, ата	1°			20°			40° C		
	эксп.	расч.	расч. с гидр.	эксп.	расч.	расч. с гидр.	эксп.	расч.	расч. с гидр
10	20,3	25,3	21,8	57,4	63,7	58,0	101	140	135
15	13,5	18,6	16,1	42,7	48,0	43,8	68,8	108	100
20	10,5	15,4	13,4	31,5	40,3	36,7	64,0	89,0	83,1
30	7,81	12,1	10,5	23,8	32,0	29,1	55,8	67,5	63,4
40	6,63	10,4	8,98	20,6	27,9	25,4	49,0	57,0	53,0
50	6,24	9,45	8,11	19,1	25,2	23,1	44,1	51,0	47,4
60	6,08	8,87	7,52	18,5	23,8	21,7	39,0	47,0	43,9
70	6,05	8,45	7,16	18,4	23,2	20,6	36,1	45,0	41,8

расчетные данные больше экспериментальных. Это может быть объяс нено тем, что, как было показано ранее [4] и как подтвердилось и в дан ной работе, ацетальдегид образует в газовой фазе гидраты с водой. Вслед ствие этого экспериментально определенные значения парциальных дав лений, по которым вели расчет растворимости, являются по существ

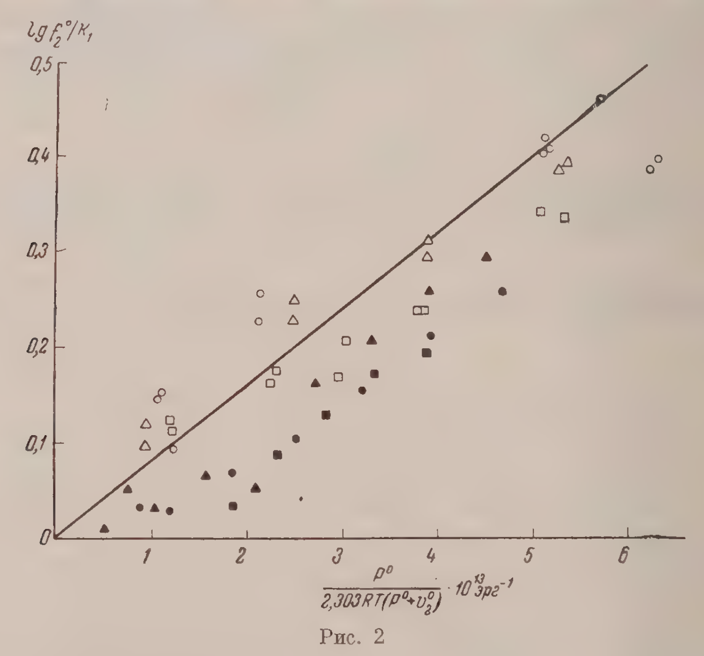


Рис. 2

величинами, пропорциональными концентрации ацетальдегида в газовой фазе, и сумма их не совпадает с общим давлением, определенным неза висимым путем.

Ранее [4] нами было показано, что на основании данных об общем давлении над раствором и о парциальных давлениях компонентов нельзя установить, какая часть ацетальдегида находится в газовой фазе в виде гидрата. Вследствие этого мы и вели расчет на общую концентрацию ацетальдегида и гидрата в газовой фазе, считая, что основное коли чество ацетальдегида в газовой фазе не связано в комплексе.

Для точного решения вопроса о гидратах необходимо исследовать объемные соотношения изучаемых газовых растворов.

Величину парциального давления ацетальдегида, не связанного в комплексе, можно приближенно оценить так, как это было описано ранее

]. Если вычислить растворимость ацетальдегида в сжатом метане по им «исправленным» на присутствие гидрата значениям парциальных вления, то разница между экспериментальными и расчетными данными ньше (столбцы 4,7 и 10 табл. 5).

Расчет по уравнению И. Р. Кричевского и Н. Е. азановой. Полученные нами данные по растворимости ацеталь-гида из его водного раствора в сжатом метане были обработаны по авнению И. Р. Кричевского и Н. Е. Хазановой [7], передающему астворимость полярных жидкостей в неполярных газах. Аналогичный асчет для чистого ацетальдегида был приведен в предыдущей работе [1], поэтому мы не касаемся его деталей. На рис. 2. отложены значения $g(f_2^0/K_1'')$ против $\frac{p^0 \cdot 10^{13}\ эрг^{-1}}{2{,}303\, RT\, (p^0+V_2^0)}$. Светлые точки рассчитаны по данным астворимости ацетальдегида в сжатом метане. Темные точки рассчитаны данным о растворимости ацетальдегида из его водного раствора. ружки относятся к 1, треугольнички — 20 и квадратики — 40°С.) Из исунка видно, что данные для чистого ацетальдегида ложатся на одну бщую прямую с отклонением не более 10—15%, т. е. в тех пределах, оторые предусмотрены авторами при выводе этого уравнения.

Отклонения темных точек от прямой больше. Это объясняется тем, что ы не можем учесть образования гидратов в газовой фазе. Однако эта очность вполне достаточна для технологических расчетов.

Автор выражает благодарность проф. И. Р. Кричевскому за советы помощь в работе.

Выводы

1. Определена растворимость ацетальдегида и воды в сжатом метане метана в 43,5%-ном растворе ацетальдегида в воде при давлениях до) *ата* и температурах от 1 до 40°С.

2. Определены парциальные давления компонентов над исследован-ым водным раствором ацетальдегида и общее давление над раствором.

3. Установлена возможность корреляции данных в исследованной истеме.

4. Показано, что полученные данные о растворимости ацетальдегида сжатом метане из водного раствора хорошо передаются уравнением . Р. Кричевского и Н. Е. Хазановой.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
20.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Циклис и Я. Д. Шварц, Ж. физ. химии, 31, 2302, 1957.
2. Д. С. Циклис и А. Н. Кофман, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 5, 54, 1956.
3. R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, Industr. and Engng. Chem., 34, 1233, 1942.
4. Д. С. Циклис и А. Н. Кофман, Ж. физ. химии, 31, 100, 1957.
5. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, 1952.
6. T. B. Smith, B. F. Bonner, Industr. and Engng. Chem., 43, 1169, 1951.
7. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 13, 106, 1939.

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM ACETALDEHYDE-WATER-METHANE AT HIGH PRESSURES

D. S. Tsiklis (Moscow)

Summary

Determinations have been made of the solubility of acetaldehyde and water in mpressed methane and of methane in a 43.5% solution of acetaldehyde in water at ressures up to 80 at. and temperatures from 1 to 40° C. The partial pressures of the mponents over the aqueous acetaldehyde solution and the total pressure were meaured. It was found that the data for the system could be correlated.

The data on the solubility of acetaldehyde in compressed methane from an aqueous lsution were shown to obey well the Krichevskii—Khazanova equation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 №

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННЫХ ТИТАНАТОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

В. И. Мусихин и О. А. Есин

Исследованию электрохимических свойств жидких силикатов посвящено сравнительно большое число работ; сведения же о расплавленных титанатах незначительны. В частности, методом э. д. с. изучалась лишь система [1] $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$. Характер полученных изотерм позволил заключить о существовании в этих расплавах анионов TiO_4^{4-} и (TiO_3^{2-}). В настоящей работе тем же методом исследовались системы Na_2O-TiO_2 и $MnO-TiO_2$.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в тиглях из плавленого магнезита и поэтому некоторое количество MgO (2—6%) неизбежно растворялось в шлаках. Применение твердой перегородки из MgO в качестве кислородного электрода позволило, как и в предыдущих работах [2, 3], составить следующие концентрационные цепи без переноса ионов:

$$Fe, Ti \mid Na_2O, TiO_2 \mid MgO \mid Na_2O, TiO_2 \mid Fe, Ti \quad (1)$$

и

$$Cu, Mn \mid MnO, TiO_2 \mid MgO \mid MnO, TiO_2 \mid Cu, Mn. \quad (2)$$

Электродами в системе $Na_2O - TiO_2$ служили стержни из сплава железа с титаном. Потенциалопределяющий процесс на них можно представить схемой:

$$Ti + 4O^{2-} \rightleftarrows TiO_4^{4-} + 4e. \quad (3)$$

На кислородном электроде устанавливалось равновесие

$$O_{(MgO)} + 2e \rightleftarrows O^{2-}_{(шл)} \quad (4)$$

Поэтому н.э.д.с. элемента

$$Fe, Ti \mid Na_2O, TiO_2 \mid MgO$$

определялась суммой процессов (3) и (4) и равнялась

$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{TiO_4^{4-}}}{a^2_{O^{2-}} \cdot a_{Ti} a_0^2} = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} a_0^2}. \quad (5)$$

В качестве электродов в системе $MnO - TiO_2$ применялся жидкий сплав меди с марганцем. Потенциал их определялся процессом:

$$Mn_{(мет)} - 2e = Mn^{2+}_{(шл)}. \quad (6)$$

В связи с этим э. д. с. цепи

$$Cu, Mn \mid MnO, TiO_2 \mid MgO$$

может быть представлена уравнением

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Mn^{2+}} a_0}{a_{Mn} a_{O^{2-}}}. \quad (7)$$

При постоянном составе электродов э. д. с. цепей (1) и (2) определяется лишь отношением активностей TiO_2 или MnO в обоих электролитах, т. е.

$$E_1 = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{TiO_2}}{a^0_{TiO_2}}, \quad (8)$$

$$E_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{MnO}}{a^0_{MnO}}. \quad (9)$$

В качестве стандарта были выбраны расплавы, насыщенные MgO, что исключало ›астворение его из тигля. Они содержали 36,6% CaO, 11,3% MgO, 47,1% B_2O_2 и 5% iO_2 или MnO.

Для реализации указанных выше цепей применялись ячейки двух типов (рис. 1). ›ни изготовлялись из плотных кусков электроплавлевого магнезита (диаметром)—75 *мм* и высотой от 60 до 110 *мм*). Ячейка первого типа (рис. 1,*а*) применялась ›ри измерениях в системе $MnO - TiO_2$. В ней для исследуемых расплавов имелось от ›вух до пяти отделений *1* (глубиной 60—70 и диаметром 15—18 *мм*). Они разделялись ›ерегородками *2* толщиной 2—3 *мм* от отделения для стандартного электролита и ›аканчивались углублениями *3* (диаметром 8—10 *мм*), в которые заливались электроды. › наклонные каналы (диаметром 5—6 *мм*) помещались токоотводы. Высокое сопро›вление достаточно толстой (7—8 *мм*) перегородки *4* между электродами предотвра›цало короткое замыкание элемента.

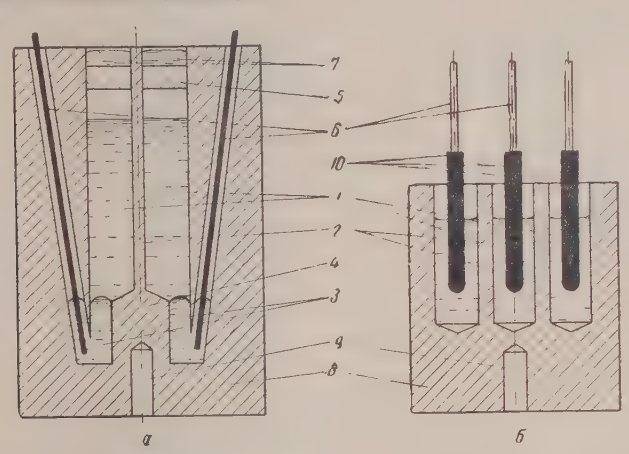


Рис. 1. Ячейки для измерения э. д. с.: *1* — отделения для шлаков; *2* — перегородка между шлаками; *3* — жидкие электроды; *4* — перегородка между электродами; *5* — магнезитовые пробки; *6* — токоотводы; *7* — расплавленная медь; *а* и *б* — типы ячеек; *8* — тело из плавленого магнезита; *9* — отделение для горячего спая термопары; *10* — твердые электроды

Ячейка второго типа (рис. 1,*б*) применялась при измерениях в системе Na_2O — TiO и содержала три отделения *1* овальной формы (глубиной 35—40 *мм*), разделенных тонкими перегородками (2—3 *мм*). В среднее отделение всегда помещался стандартный расплав.

Электролиты готовились из чистых двуокиси титана, соды и углекислого марганца. Последний предварительно прокаливался при 1200° С. В расплавы системы $MnO - TiO_2$ добавлялся до опыта порошок металлического марганца, чтобы восстановить Mn^{3+} до Mn^{2+}. Одновременные измерения нескольких различных составов в одной ячейке позволяли получить достаточно надежные результаты.

Предварительными опытами в системе $MnO - TiO_2$ с открытыми сверху ячейками было установлено, что э. д. с. неустойчива, по-видимому, вследствие окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} на границе с атмосферой и обратного восстановления Mn^{3+} на электродах. Поэтому в дальнейшем для устранения влияния атмосферы печи опыты проводили следующим образом.

В ячейку первого типа заливались жидкие электроды (сплав электролитических меди с 12% марганца). Затем запрессовывалась смесь порошков окислов. Сверху каждое отделение плотно закрывалось пробкой *5* из магнезитового кирпича. Токоотводы — стержни вольфрамовой проволоки *6* диаметром 0,8—1,2 *мм*, зачищенные фарфоровыми трубочками, опускались в наклонные каналы. Сверху пробок, закрывавших отделения, расплавляли медь *7*, которая, образуя жидкостный затвор, надежно изолировала оксидные расплавы от атмосферы печи. Измерения производились через 1—2 мин. в течение 10—15 мин. Значения э. д. с. были достаточно устойчивыми и воспроизводимыми. После прекращения опыта брались пробы для химического анализа.

При измерениях в системе $Na_2O - TiO_2$ электроды изготовлялись из технически чистого железа (C — 0,023%, Mn — 0,13%, P и Cr — следы, Si — 0,046%, S — 0,002%)

и металлического титана. Сплав, содержащий около 20% Ti, намораживался на молибденовые стержни, служившие токоотводами. Электроды погружались в расплавленные окислы сверху. Измерения э. д. с. производились высокоомным потенциометром типа ППТВ-1. Суммарная ошибка не превышала 10%.

Обсуждение результатов

Данные химического анализа, результаты опытов, а также вычисленные по ним активности и коэффициенты активности помещены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты измерений в расплавах $MnO-TiO_2$ при 1470° C

N_{TiO_2}	N_{MnO}	E, mV	a_{MnO}	γ_{MnO}
0,60	0,32	59	0,09	0,28
0,56	0,38	65	0,10	0,27
0,48	0,44	72	0,11	0,25
0,42	0,49	76	0,12	0,25
0,39	0,56	83	0,13	0,23
0,33	0,61	90	0,15	0,24
0,28	0,67	136	0,27	0,40
0,24	0,71	175	0,46	0,65
0,20	0,77	215	0,77	1,00

Таблица 2

Результаты измерений в расплавах Na_2O-TiO_2 при 1200° C

N_{TiO_2}	N_{Na_2O}	E, mV	a_{TiO_2}	γ_{TiO_2}
0,36	0,59	100	0,0005	0,001
0,40	0,54	117	0,0006	0,002
0,46	0,50	129	0,001	0,002
0,51	0,44	138	0,002	0,004
0,54	0,39	174	0,003	0,006
0,61	0,34	186	0,004	0,008
0,65	0,29	192	0,005	0,008
0,68	0,24	250	0,046	0,070
0,72	0,20	300	0,220	0,310
0,76	0,16	340	0,760	1,000

Активности a_{TiO_2} и a_{MnO} вычислялись по уравнениям (8) и (9) в предположении, что при высоких концентрациях TiO_2 и MnO справедлив закон Рауля. В связи с этим a_{TiO_2} для расплава, свойства которого приведены в последней строчке табл. 2, и a_{MnO} для расплава со свойствами, приведенными в последней строчке табл. 1, приняты приближенно равными их мольным долям N_i. Зависимости э. д. с. от концентраций TiO_2 и MnO показаны на рис. 2. В обоих случаях наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеальных растворов. Более того, э. д. с. для $MnO-TiO_2$ (рис. 2, кривая *1*) сначала медленно увеличивается, а затем, начиная с состава $2MnO\cdot TiO_2$, нарастание резко усиливается. На изотерме для Na_2O-TiO_2 (кривая *2*) имеется не одна, а две точки, где изменяется скорость прироста э. д. с. Эти точки примерно соответствуют химическим соединениям Na_2O-TiO_2 и $Na_2O\cdot 2TiO_2$. Сказанное свидетельствует о значительной упорядоченности в расплавах, которую можно трактовать как существование ионов типа TiO_4^{4-}, TiO_3^{2-} и $Ti_2O_5^{2-}$.

Способ учета элементов порядка в растворах был разработан, например, Бете [4], который рассчитал свободную энергию бинарного твердого раствора для $N_1 = 0{,}5$. Пайерлсом [5] этот метод был распространен на случай образования соединения типа AB_3. Позднее Кирквуд [6] другим путем вычислил свободную энергию при $N_1 = 0{,}5$. Метод Кирквуда распространен И. М. Лифшицем [7] на случай произвольных концентраций.

Если положить степень дальнего порядка для расплавов равной нулю, то можно вместе с Б. Н. Финкельштейном [8] получить из уравнения Лифшица следующую зависимость активности компонента бинарного раствора a_1 от состава N_1 и N_2:

$$\ln a_1 = \ln N_1 + z\alpha N_2^2 - 2z\alpha^2 N_1 N_2^3 + z\alpha N_1^2 N_2^2, \qquad (10)$$

где z — координационное число, N_i — мольные доли, а $\alpha = U/kT$ (U — энергия смешения, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура). Однако это уравнение справедливо лишь для $\alpha < 1$, т. е. малых энергий смешения.

Выведенное иным путем уравнение А. А. Жуховицкого, Б. Н. Финьльштейна и И. С. Куликова [9]:

$$\ln a_2 = \ln N_2 + z\alpha N_1^2 - 2z\alpha N_1 N_2, \tag{11}$$

является лишь частным случаем выражения (11) для малых N_2. Позднее . С. Куликов [10] сделал попытку применить формулу (12) к системе $eO - SiO_2$ и после поправок на ковалентность и полимеризацию получил равнение для коэффициента активности FeO:

$$\ln \gamma_{FeO} = 1{,}63\, N_{SiO_2}^2 - 1{,}84_{FeO}\, N_{SiO_2} - 0{,}443_{N_{SiO_2}}\left(1 - \frac{1}{6{,}55\, N_{SiO_2}^{1{,}71}}\right). \tag{12}$$

При этом в выражение (11) не были введены коррективы, позволяющие аспространить его на весь интервал концентраций. В результате фор-

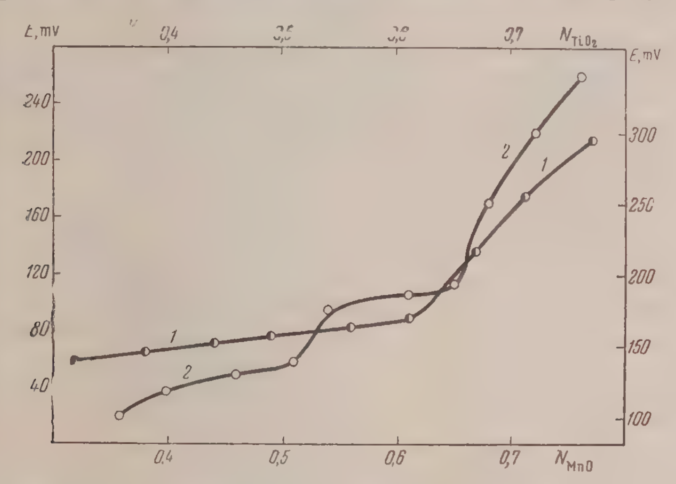


Рис. 2. Зависимость э. д. с. (E) от состава расплавов: *1* — в координатах N_{MnO} — э. д. с.; *2* — в координатах N_{TiO_2} — э. д. с. Левая ось ординат для кривой *1*, правая для кривой *2*

мула (12) дает для $N_{FeO} = 1$ неправдоподобное значение: $\gamma_{FeO} = \infty$. Кроме того, неправильная подстановка пределов расслаивания приводит к минимуму на кривой $a_{FeO} = f(N_{FeO})$, что противоречит известному термодинамическому соотношению

$$\left(\frac{\partial \mu_{FeO}}{\partial N_{FeO}}\right)_{P,\, T,\, n_{SiO_2}} > 0, \tag{13}$$

где μ — химический потенциал, P — давление, а n_{SiO_2} — число молей SiO_2.

Общий анион кислорода в расплавленных окислах можно формально рассматривать как причину связи между катионами. Подобный подход [11, 12] позволяет распространить уравнение Лифшица на системы, состоящие из окислов.

Исходя из квазихимического метода, В. А. Кожеуров [12] предложил следующее выражение для активности компонента в бинарном растворе:

$$a_1 = N_1\left(\frac{N_1 - \overline{N}}{N_1^2}\right)^{z/2}, \tag{14}$$

в котором $\overline{N}$ определяется из уравнения:

$$\frac{\overline{N}^2}{(N_1 - \overline{N})(N_2 - \overline{N})} = \eta^2 = e^{-2U/zRT}. \tag{15}$$

К сожалению формулы (10) и (14) относятся к образованию одно[го] соединения типа АВ. В изученных нами расплавах изгибы изотерм отв[е]чают либо другому типу AB_2, либо наличию двух соединений АВ и АВ[₂].

Существование одного соединения типа АВ обнаружено в системе Fe—S[i]. Активности ее компонентов изучались различными методами рядо[м] авторов [13—16], в том числе методом э. д. с. [15, 16]. Серия кривы[х]

Таблица 3

Активности кремния в расплавах Fe — Si при 1470° С [16]

N_{Si}	0,011	0,025	0,049	0,075	0,081	0,10	0,16	0,36	0,39	0,48	0,51
a_{Si}	0,006	0,012	0,016	0,023	0,028	0,047	0,07	0,12	0,17	0,20	0,36

$a_{Si} = f(N_{Si})$ для различных температур, по данным этих авторов, при[]ведена в статье Шнейдера и Мейера [17]. Это дает возможность сравнит[ь] выражения (10) и (14) с экспериментом. Чтобы привести данные [15] и [16] к одному стандарту (чистый кремний), было принято, что в обои[х]

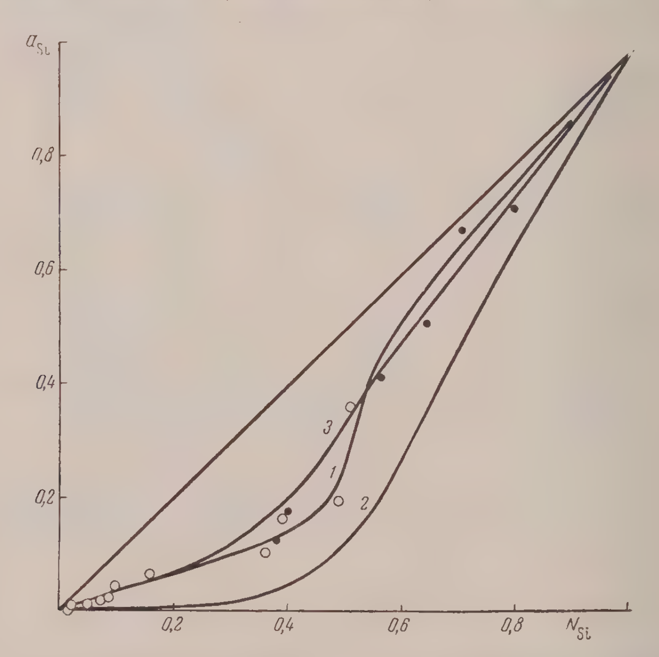


Рис. 3. Активность кремния в расплавленном ферросилиции. *1* — построена по экспериментальным точкам, зачерненные точки по [15] и светлые по [16]; *2* — по уравнению (15) при $z=7$ и $Q=28\,500$ *кал*; *3* — по уравнению (15) при $z=2$ и $Q=28\,500$ *кал*

случаях при $N_{Si} = 0{,}39—0{,}40$ активность кремния равна 0,17—0,18. Пересчитанные таким способом значения a_{Si}, полученные в работе [16], приведены в табл. 3 и представлены кривой *1* на рис. 3.

Так как теплота смешения железа с кремнием составляет: 28 500 *кал* [14], то величина $\alpha = U/kT$ при температурах 1200—1500° составляет несколько единиц. Поскольку уравнение (11) справедливо только для $\alpha < 1$, оно оказывается неприменимым к этому случаю.

На рис. 3 приведены кривые *2* и *3*, построенные по уравнению (15) для теплоты смешения в 28 500 *кал* и соответственно для $z = 7$, найден-

ому [18] при рентгенографическом исследовании FeSi, а также для $= 2$. Кривая *3* значительно ближе к экспериментальной, чем кривая *2*.

Если уравнение (15) удовлетворительно учитывает особенности реальных растворов, то необходимо допустить сильное уменьшение координационного числа *z* при плавлении FeSi. Возможно, что оно является результатом проявления сильных ковалентных связей, приводящих к известному обособлению атомов Fe и Si в жидкости.

В пользу такого обособления говорит значительное понижение поверхностного натяжения при введении кремния в железо [19]. Для согласования этого обстоятельства с большой теплотой смешения нужно допустить, что теплота выделяется вследствие образования обособленных квазимолекул ферросилиция, слабо связанных с остальными атомами и вытесненных поэтому в поверхностный слой.

Выводы

1. Измерены э.д.с. концентрационных цепей без переноса в расплавах $Na_2O—TiO_2$ и $MnO—TiO_2$ при 1200° и 1470° С. По полученным данным вычислены активности компонентов этих систем.

2. Характер изотерм э.д.с. указывает на сильные отрицательные отклонения этих растворов от идеальных. На них обнаружены изломы, отвечающие конгруентноплавящимся соединениям $Na_2O \cdot TiO_2$, $Na_2O \cdot 2TiO_2$ и $2\,MnO \cdot TiO_2$, что свидетельствует об упорядоченности расплавов.

3. На примере системы Fe—Si проведено сравнение с экспериментальными данными квазихимической формулы.

Высказано предположение об уменьшении координационного числа при плавлении FeSi.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт металлургии
Свердловск

Поступила
22.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и Б. М. Лепинских, Докл. АН СССР, 95, 135, 1954.
2. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов и Б. М. Лепинских, Докл. АН СССР, 88, 713, 1953.
3. О. А. Есин и Б. М. Лепинских, Докл. АН СССР, 91, 1187, 1953.
4. H. Bethe, Proc. Roy. Soc., A150, 552, 1935.
5. R. Peierls, Proc. Roy. Soc., A154, 207, 1936.
6. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 6, 70, 1938.
7. И. Лифшиц, Ж. экспер. и теор. физ., 9, 481, 1939.
8. Б. Н. Финкельштейн, Проблемы металловедения и физики металлов, 3, 275, Металлургиздат, 1952.
9. А. А. Жуховицкий, Б. Н. Финкельштейн и И. С. Куликов, Докл. АН СССР, 81, 227, 1951.
10. И. С. Куликов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 2, 113, 1955.
11. J. H. Hildebrand a. E. J. Salstrom, J. Amer. Chem. Soc., 54, 4257, 1932.
12. В. А. Кожеуров, Ж. физ. химии, 26, 479, 1952.
13. J. Chipman, Disc. Faraday Soc., № 4, 37, 1948.
14. F. Koerber und W. Oelsen, Mitt. K. W. Institut Eisenforsch Düsseldorf, 18, 109, 1936; Stahl und Eisen, 56, 1401, 1936.
15. K. Sanbongi a. M. Ohtani, Sc. Rep. Research Inst. Tohoku University, A5, 350, 1953.
16. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 8, 1234, 1951.
17. A. Schneider und W. Mayer — Jungnick, Angew. Chemie, 67, 306, 1955.
18. L. Pauling und A. M. Soldate, Acta Crystallogr., 1, 212, 1948.
19. П. В. Гельд, Н. В. Заимских, Н. Н. Серебрянников и Ю. П. Никитин, Ж. прикл. химии, 25, 687, 1952.

A STUDY OF THE PROPERTIES OF MOLTEN TITANATES BY THE EMF METHOD

V. I. Musikhin **and** ***O. A. Esin*** (*Sverdlovsk*)

Summary

The electromotive force has been measured of concentration cells without transpo in Na_2O — TiO_2 and MnO — TiO_2 melts at 1200 and 1470° C. From the data obtaine the activities of the components have been calculated. The character of the electromoti force isotherms indicates a large negative deviation of these solutions from the idea Breaks in the curves have been revealed corresponding to the congruent melting com pounds $Na_2O \cdot TiO_2$, $Na_2O \cdot 2TiO_2$ and $2MnO \cdot TiO_2$, bearing evidence of an ordering the melts.

As exemplified by the system Fe — Si a comparison has been made with the ex perimental data of the quasi-chemical formula.

It has been proposed that on melting the coordination number of FeSi decrease

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

ВЛИЯНИЕ ДИФФУНДИРУЮЩЕГО АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА η НА ЖЕЛЕЗЕ И НАНЕСЕННЫХ НА НЕГО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ В РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ И КИСЛОТЫ

А. И. Оше и И. А. Багоцкая

Электрохимическое выделение водорода может протекать через следующие промежуточные стадии:

в кислой среде —

разряд иона водорода

$$H^+ + e \to H_{адс}, \quad (1)$$

удаление адсорбированного водорода:

$$H_{адс} + H_{адс} \to H_2, \quad \text{рекомбинация адсорбированных атомов водорода} \quad (2)$$

$$H_{адс} + H^+ + e \to H_2, \quad \text{электрохимическая десорбция} \quad (3)$$

в щелочной среде —

$$H_2O + e \to H_{адс} + OH^-, \quad (4)$$

$$H_{адс} + H_{адс} \to H_2$$

$$H_{адс} + H_2O + e \to H_2 + OH^-. \quad (5)$$

В этом процессе $H_{адс}$ является промежуточным продуктом. Поэтому исследование влияния искусственного увеличения концентрации атомарного водорода на поверхности электрода на кинетику электрохимического выделения его может позволить в ряде случаев сделать вывод о механизме этой реакции.

Теоретически вопрос об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода был рассмотрен А. Н. Фрумкиным [1]. Им было показано, что повышение η под влиянием дополнительных количеств атомарного водорода указывает на медленный процесс удаления $H_{адс}$ по реакции рекомбинации или электрохимической десорбции, понижение η — на медленный процесс разряда и быстрое удаление по механизму электрохимической десорбции.

Ранее нами было исследовано влияние атомарного водорода на кинетику электрохимического выделения его на чистом железе Армко [2], на железе, отравленном ртутью и свинцом, а также на гальванических осадках цинка и олова [3], нанесенных на железо в растворе щелочи.

Источником атомарного водорода в проводимых нами исследованиях служил атомарный водород, получающийся на одной стороне железной мембраны при катодной поляризации ее в растворе электролита и диффундирующий на противоположную сторону, являющуюся исследуемым электродом. Было установлено, что влияние атомарного водорода на η на всех исследованных нами электродах в растворе щелочи зависит от поляризации электрода. При низких значениях η диффундирующий водород повышает η (чистое железо Армко и железо, отравленное свинцом и ртутью). По мере увеличения η тормозящее действие атомарного водорода на кинетику электрохимического выделения его падает и при еще больших значениях η атомарный водород ускоряет этот процесс (железо, отравленное свинцом и ртутью, и гальванические осадки олова и цинка, нанесенные на железо). В растворах кислот, содержащих ингибитор (тетрабутиламмонийсульфат в сочетании с бромистым калием) или мышьяк, мы практически не наблюдали влияния диффундирующего водорода на η на чистом железе Армко [4].

В настоящей работе нами было исследовано влияние диффундиру щего водорода на η на гальванических осадках никеля и меди, нанесе ных на железо, в $1N$ растворе NaOH и на чистом и отравленном свинц и ртутью железе и гальванических осадках олова, никеля и меди в 1 растворе H_2SO_4. Методика измерений оставалась прежней [3].

Экспериментальная часть

Исследование влияния диффундирующего в дорода на η на гальванических осадках никел и меди в $1N$ растворе NaOH. Гальванические осадки никел и меди, толщиной 10^{-5} *см*, наносились на диффузионную сторону мем раны из железа Армко из ванн, не содержащих поверхностно-активны

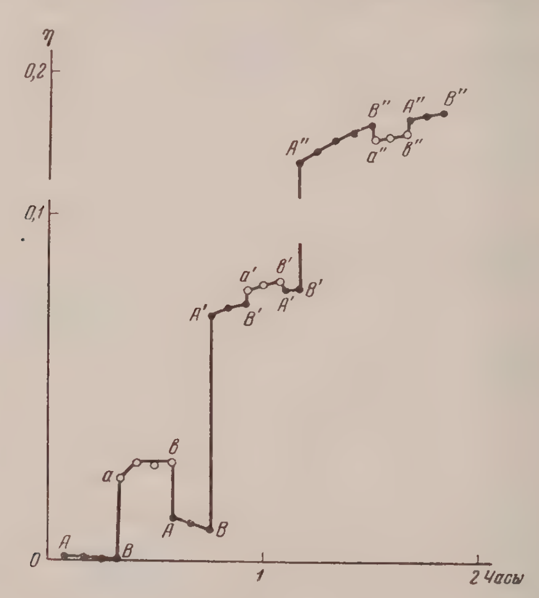


Рис. 1. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке никеля в $1N$ NaOH. $AB - i = 0,\ i' = 0$; $ab - i = 0,\ i' = 1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}; $A'B' - i = 8 \cdot 10^{-6}$ А/*см*^{2}, $i' = 0$; $a'b' - i = 8 \cdot 10^{6}$ А/*см*^{2}, $i' = 1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}; $A''B'' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/*см*^{2}, $i' = 0$; $a''b'' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/*см*^{2}, $i' = 1 \cdot 10^{-3}$ А/*см*^{2}. Здесь и далее черные точки дают значения η при отсутствии диффузии, белые — при наличии ее

веществ [5]. Так как гальванические осадки Ni и Cu прочно сцепляют с железом и удалить их механически с поляризационной стороны мемб раны было невозможно и они мешали проникновению атомарного водо рода в металл с поляризационной стороны, то перед нанесением осадко поляризационную сторону мембраны мы покрывали тонким слоем пара фина, который затем удалялся механически.

Данные по влиянию диффундирующего атомарного водорода на на гальванических осадках Ni и Cu в $1\ N$ растворе NaOH приведен на рис. 1 и 2. Черными кружками обозначены значения η в отсутствии диффу зии, белыми — при наличии ее. i' — скорость диффузии водорода, выра женная в электрических единицах, i — катодная поляризация диффузи онной стороны. Из рис. 1 видно, что стационарный потенциал никеля равный обратимому водородному электроду, сдвигается под влияние диффундирующего водорода в отрицательную сторону. На гальвани ческом осадке никеля при низкой катодной поляризации η повышаетс

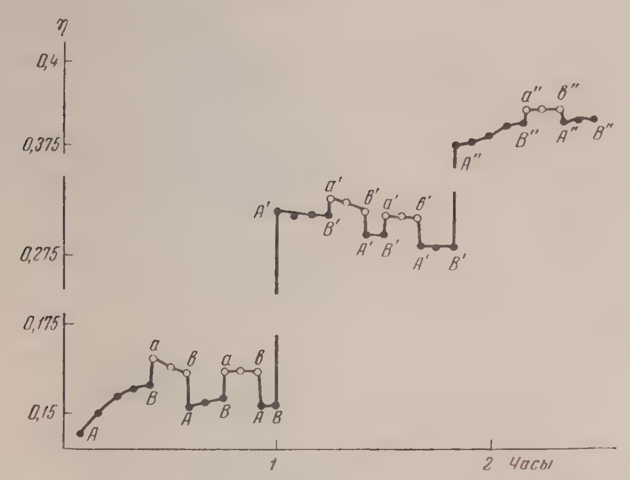


Рис. 2. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке меди в 1N NaOH. $AB - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $ab - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/$см^2$, $i' = 8 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A'B' - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a'b' - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$, $i' = 8 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A''B'' - i = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a''b'' - i = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 5 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$

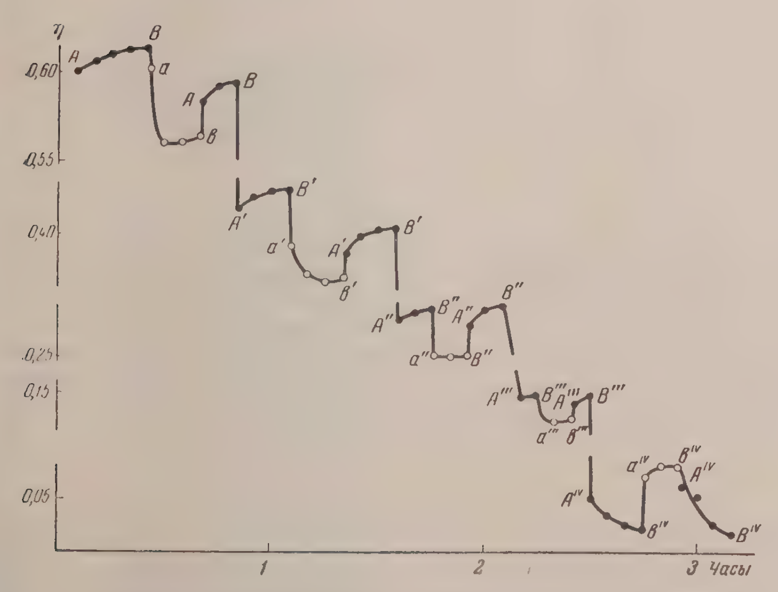


Рис. 3. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке никеля, отравленном ртутью, в 1N NaOH. $AB - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $ab - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$, $i' = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A'B' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a'b' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/$см^2$, $i' = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A''B'' - i = 8 \cdot 10^{-6}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a''b'' - i = 8 \cdot 10^{-6}$ А/$см^2$, $i' = 1 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$; $A'''B''' - i = 8 \cdot 10^{-7}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a'''b''' - i = 8 \cdot 10^{-7}$ А/$см^2$; $i' = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A^{IV}B^{IV} - i = 0$, $i' = 0$; $a^{IV}b^{IV} - i = 0$, $i' = 9 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$

под влиянием диффундирующего водорода, а при высокой — понижаетс
На гальваническом осадке меди диффундирующий водород всегда повь
шал η (рис. 2). Следует заметить, что в случае гальванических осадко
Ni и Cu изменения η под влиянием диффундирующего водорода хот
и малы, но вполне достоверны. Небольшое абсолютное значение эффекто
можно объяснить, с одной стороны, большой скоростью рекомбинаци
диффундирующего водорода на диффузионной стороне — с другой, ка
это имеет место особенно в случае гальванического осадка меди, пори
стостью осадка, когда основная часть диффундирующего водорода реком

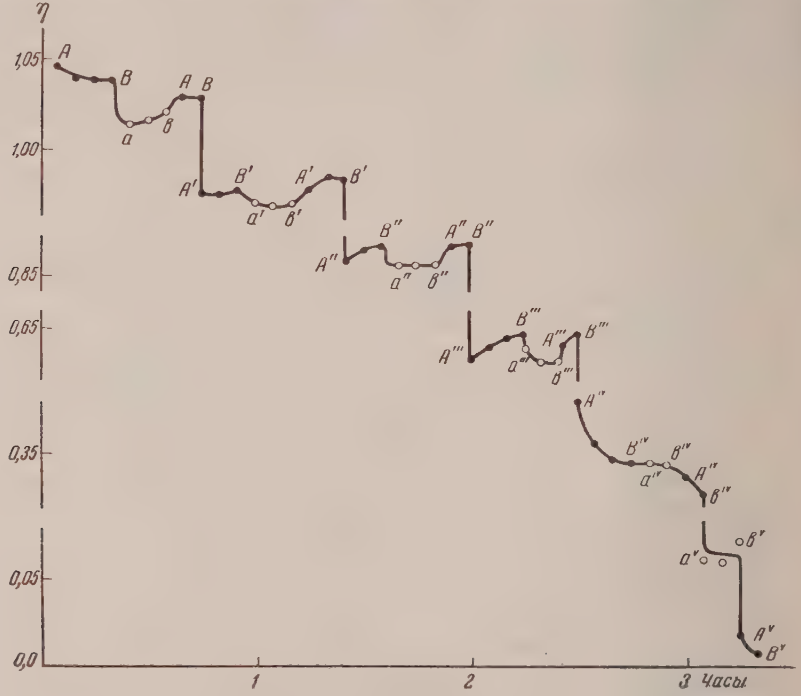


Рис. 4. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке меди, отравленном ртутью, в 1N NaOH. $AB - i = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $ab - i = 4{,}8 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 4 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A'B' - i = 2.4 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a'b' - i = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 3 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A''B'' - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a''b'' - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$, $i' = 2 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A'''B''' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/$см^2$, $i^{I} = 0$; $a'''b''' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/$см^2$, $i' = 1 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A^{IV}B^{IV} - i = 8 \cdot 10^{-6}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a^{IV}b^{IV} - i = 8 \cdot 10^{-6}$ А/$см^2$, $i' = 1 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A^{V}B^{V} - i = 8 \cdot 10^{-7}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a^{V}b^{V} - i = 8 \cdot 10^{-7}$ А/$см^2$, $i' = 2 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$

бинирует в глубоких порах, не соприкасающихся с раствором и, следовательно, не являющихся зоной электрохимической реакции [6]. Если
гальванический осадок никеля отравить ртутью катодной поляризацией
в 5 N растворе NaOH, насыщенном HgO, то при $i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$
η на таком электроде становится на 0,250 V выше, чем на чистом гальваническом осадке никеля. Понижение η в этом случае под влиянием диффундирующего водорода увеличивается и достигает 30 mV (рис. 3). При
отравлении ртутью гальванического осадка меди путем погружения пластинки на короткий срок в металлическую ртуть* перенапряжение
водорода при $i = 8 \cdot 10^{-1}$ А/$см^2$ возрастает на 0,5V, и диффундирующий

* Отравлять гальванический осадок меди ртутью путем катодной поляризации в 5N растворе NaOH, насыщенном HgO, мы не могли, так как амальгама меди, смоченная раствором на воздухе, очень быстро окисляется.

)дород не повышает η, как это имело место в случае чистого гальвани-
эского осадка меди, а понижает его, хотя по абсолютной величине эффект
стается маленьким (рис. 4).

Исследование влияния диффундирующего водорода
а η в 1N растворе H_2SO_4. На чистом железе, железе, отравленном
зинцом, и на гальванических осадках олова и меди мы не обнаружили
лияния диффундирующего водорода на η в 1 N растворе H_2SO_4 *. Сле-
ует заметить, что после замены в атмосфере водорода кис-
ого раствора в диффузионной ячейке щелочным мы наблюдали влияние
иффундирующего водорода на η, например, на железе, отравленном
зинцом, и на гальваническом осадке олова. В кислом растворе нам
е удавалось получать железный электрод, достаточно сильно отравлен-
ый ртутью. Повышение η на железе при отравлении его ртутью ** в

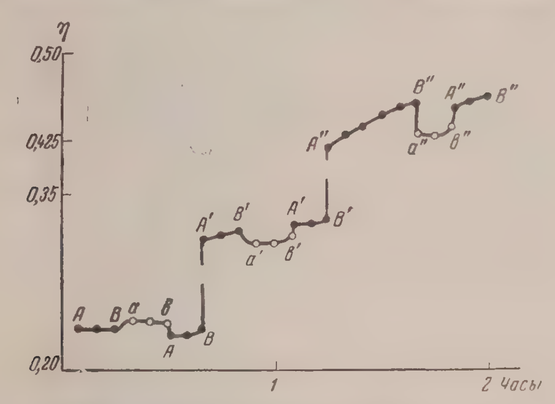


Рис. 5. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке никеля в 1N H_2SO_4. AB — $i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/см², $i' = 0$; ab — $i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/см², $i' = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A'B'$ — $i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см², $i' = 0$; $a'b'$ — $i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см², $i' = 5 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A''B''$ — $i = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 0$; $a''b''$ — $i = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 7 \cdot 10^{-3}$ А/см²

:ислых растворах было всегда ниже, чем в растворах щелочи. Однако
ам все-таки удалось наблюдать влияние диффундирующего водорода
а η на железе, отравленном ртутью (рис. 5). Из рисунка видно, что диф-
)ундирующий водород понижает η на таком электроде тем больше, чем
ыше η и чем больше скорость диффузии водорода. По абсолютной ве-
ичине эти эффекты были намного меньше, чем в растворе щелочи. На
альваническом осадке никеля мы также наблюдали влияние диффун-
ирующего водорода на η (рис. 6). При низких η диффундирующий во-
ород повышал его, при высоких — понижал. По абсолютной величине
ффекты влияния диффундирующего водорода на η на гальваническом
садке никеля были того же порядка, как и в щелочном растворе.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что диффун-
ирующий атомарный водород может как повышать, так и понижать пере-
апряжение водорода, и что механизм электрохимического выделения
ододода и соотношение между скоростями отдельных стадий этой реак-
ции меняется с перенапряжением. Понижение перенапряжения водорода
юд влиянием дополнительных количеств атомарного водорода при боль-
пих значениях η, как было показано теоретически, имеет место при

* Проводить измерения на гальваническом осадке цинка в растворе кислоты мы
е могли, поскольку $\varphi_{ст}$ цинка настолько отрицателен, что при поляризации электрода
ы нашей методикой не могли создать достаточного потока диффундирующего водорода.

** Отравление диффузионной стороны железной мембраны и нанесение на нее
альванических осадков при проведении опытов в кислом растворе проводились таким
же способом, как и при поведении опытов в щелочном растворе.

реакции замедленного разряда (1) в кислых растворах и (4) в щелочны
и удалении адсорбированного водорода по механизму электрохимич
ской десорбции (3) в кислом растворе и (5) в щелочном растворе, есл
константа скорости реакции десорбции превышает константу скорост
разряда. Этот вывод сохраняет свою силу и в качестве критерия для сра
нения скоростей первой и второй стадий. В этом случае следует исходит
из соотношения токов обмена первой и второй стадий $(i_0)_{\mathrm{I}}$ и $(i_0)_{\mathrm{II}}$. Пони
жение η под влиянием избыточного водорода будет иметь место, есл
$(i_0)_{\mathrm{I}} < (i_0)_{\mathrm{II}}$. Повышение η под влиянием дополнительных количеств ат
марного водорода указывает на удаление адсорбированного водород
с поверхности электрода по реакции рекомбинации (2) или на удалени

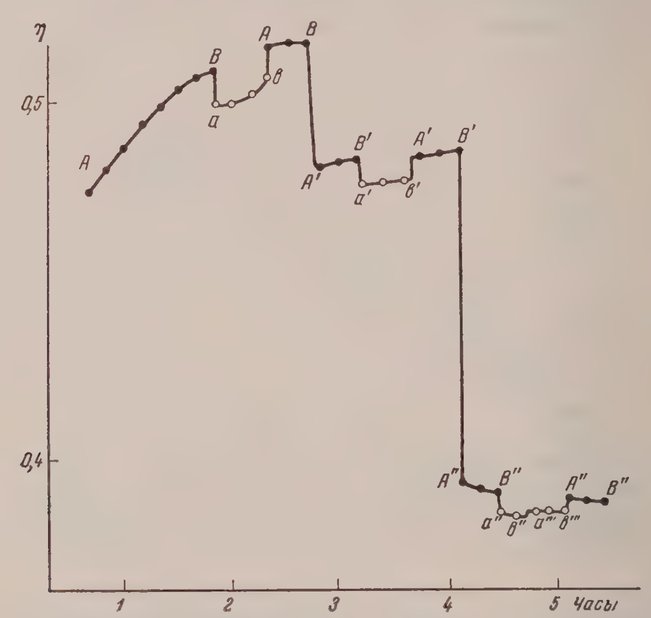


Рис. 6. Влияние диффундирующего водорода на η на железе, отравленном ртутью, в $1N$ H_2SO_4 $AB - i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $ab - i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/$см^2$, $i' = 9 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $A'B' - i = 5 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a'b' - i = 5 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 6{,}5 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $A''B'' - i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 0$; $a''b'' - i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$; $a'''b''' - i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i' = 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$

по механизму электрохимической десорбции, так что только на основани
такого повышения η нельзя сделать однозначного вывода о механизм
электролитического выделения водорода.

Полное отсутствие влияния диффундирующего водорода на η на чисто
железе, на железе, отравленном свинцом, и на гальванических осадка
олова и меди и малость эффектов на железе, отравленном ртутью, в кислы
растворах, возможно, связаны с большой, по сравнению с щелочными рас
творами, скоростью рекомбинации атомарного водорода. Это предположе
ние находится в согласии с данными работы [7]. В этой работе было показа
но, что емкость железного электрода по водороду в кислых растворах пр
достаточно высоких η близка к емкости двойного электрического слоя
в то время как в щелочных растворах она достигает значительной вели
чины. Кроме того, следует иметь в виду, что из-за меньшей смачиваемост
поверхности электродов в кислых растворах по сравнению со щелочными
в кислых растворах более значительная доля диффундирующего водород

эжет рекомбинировать в порах, не соприкасающихся с раствором и, ледовательно, не являющихся зоной электрохимической реакции [6].

Недавно в работе [8] было исследовано влияние заполнения поверхэсти электрода адсорбированным водородом на кинетику электрохимиэского выделения его на меди, серебре и ртути в кислом растворе. В этих пытах исследуемые электроды погружались в раствор при постоянном аложенном потенциале и измерялось изменение тока во времени до устаэвления стационарного значения. При этом предполагалось, что в исэдный момент времени концентрация адсорбированного водорода на эверхности электрода равнялась нулю. При прохождении тока на поэрхности электродов появлялся $H_{адс}$, который в зависимости от меанизма процесса по-разному влиял на ток, проходящий через электрод. еришер и Мел [8] пришли к заключению, что на серебре и меди удалеие адсорбированного водорода происходит по механизму электрохимиэской десорбции, причем на серебре стадия десорбции протекает быстее стадии разряда, а на меди медленнее.

Геришером [9] при помощи метода потенциальных кривых была проэдена полуколичественная оценка зависимости свободной энергии актиации реакций разряда, рекомбинации и электрохимической десорбции г энергии адсорбции атомарного водорода на металлах и предсказан а основании этого механизм электрохимического выделения водорода зависимости от энергии связи. Однако как в экспериментальной, так в теоретической работе эти авторы не уделили внимания зависимости еханизма электрохимического выделения водорода от поляризации лектродов.

Количественное изучение снижения перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода. Как следует из теории, развитой А. Н. Фрумкиным, в отлиие от эффекта повышения η, понижение его под влиянием диффундируюего водорода однозначно указывает на то, что η на таком электроде щелочных растворах определяется замедленным разрядом молекул оды на свободных от адсорбированного водорода участках поверхности, удаление происходит по механизму электрохимической десорбции. оличественное изучение этого эффекта дает поэтому возможность сравить выводы теории с экспериментом.

В качестве объекта исследования было выбрано железо, отравленное ртутью, на котором эффект снижения η достаточно велик и хорошо воспроизводим. Пер д опытом мембрана из железа Армко, восстановленная водороде, травилась в разбавленном растворе HCl, промывалась дважы перегнанной водой и отравлялась ртутью катодной поляризацией течение 10 мин. в 5 N растворе NaOH, насыщенном HgO, током 10 $mA/см^2$. Для повышения точности измерений были приняты специальные меры для предотвращения изменения температуры раствора при прохождеии тока с поляризационной стороны мембраны (пропускание небольших оков и т. д.), так что колебание температуры в поляризационной ячейке е превышало 0,1°.

Нами определялось влияние величины потока диффундирующего водорода i' на η при поляризации электрода током постоянной величины На рис. 7 приведены значения η на отравленном ртутью железе, поляризуемом катодно током $8 \cdot 10^{-4}$ $A/см^2$ ($\eta = 0{,}705V$) при соотношениях i'/i, равных 5,17; 2,47; 1,15; 0,58; 0,08. Разные потоки диффундирующего водорода достигались изменением катодной поляризации поляризационной стороны. Поскольку η на диффузионной стороне мембраны до начала диффузии и после прекращения ее не всегда совпадало по величине, вычисление передачи перенапряжения $\Delta\eta$ производилось по отношению к интерполированному значению η в отсутствие диффузии, соответствующему на графике моменту измерения передачи перенапряжения. При этом предполагалось, что в отсутствие диффузии η во времени изменяется

линейно. Экспериментальные точки на графике изображены в виде пря моугольников, половина длины сторон которых выражает среднюю абсо лютную погрешность измерения i'/i и $\Delta\eta$. Из рисунка видно, что пр малых значениях отношения i'/i $\Delta\eta$ растет почти линейно с i'/i, при боль ших отношениях i'/i рост $\Delta\eta$ замедляется и величина эта стремитс к предельному значению. Увеличение $\Delta\eta$ с ростом потока диффундирую щего водорода при поляризации электрода током постоянной величин находится в согласии с теорией и объясняется увеличением тока, идущег на электрохимическую десорбцию и уменьшением доли тока, иду щего на разряд на свободных ме стах. Замедление роста $\Delta\eta$ с даль нейшим увеличением i' и насту ление предела $\Delta\eta$ можно объяснит тем, что с увеличением i' начинае играть все более заметную рол ионизация $H_{адс}$, а также увели чивается доля водорода, удаляю щегося по рекомбинационном механизму (скорость рекомбина ции $\sim [H_{адс}]^2$, а скорость электро химической десорбции $\sim [H_{адс}]$)

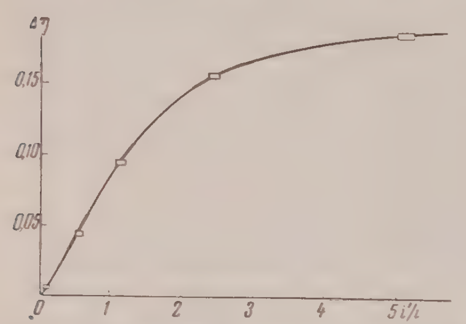


Рис. 7. Понижение перенапряжения $\Delta\eta$ на отравленном ртутью железном электроде в $1N$ NaOH в зависимости от скорости диффузии водорода i' при постоянной катодной поляризации электрода током $i = 8\cdot10^{-4}$ А/$см^2$ и $\eta = 0{,}705$ V

Нами также изучалась зави симость $\Delta\eta$ от i'/i на одном элект роде при поляризации его различ ными плотностями тока, т. е. пр разных исходных значениях η. На рис. 8 приведены кривые зависимости $\Delta\eta$ от i'/i при $\eta = 0{,}430$ V и $i = 2\cdot10^{-5}$ А/$см^2$; $\eta = 0{,}590$ V и $i = 2\cdot10^{-4}$ А/$см^2$ и $\eta = 0{,}730$ V и $i = 2\cdot10^{-3}$ А/$см^2$. Из графика видно, что ход кривых при различных η примерно одинаков, однако сами эффекты, если их сравниват при постоянном i'/i, тем больше, чем больше η. Увеличение $\Delta\eta$ с росто η при $i'/i = \text{const}$ также находится в согласии с теорией и может быт

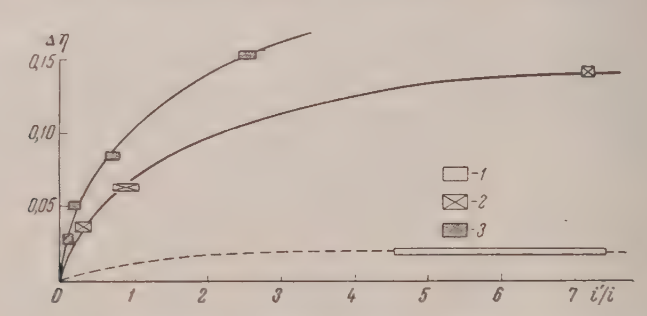


Рис. 8. Понижение перенапряжения водорода $\Delta\eta$ на отравленном ртутью железном электроде в $1N$ NaOH в зависимости от скорости диффузии водорода i' при различных катодных поляризациях электрода. *1* — $i = 2\cdot10^{-5}$ А/$см^2$; $\eta = 0{,}430$V; *2* — $i = 2\cdot10^{-4}$ А/$см^2$, $\eta = 0{,}590$V; *3* — $i = 2\cdot10^{-3}$ А/$см^2$, $\eta = 0{,}730$V

объяснено замедлением стадии ионизации и ускорением стадии электро химической десорбции с ростом η на электроде. Для каждого постоян ного отношения i'/i согласно теории следует ожидать наступления пре дела роста $\Delta\eta$ с ростом η, когда η делается «большим», т. е. когда ско ростью реакций, при которых образуются ионы H^+, можно пренебречь п сравнению со скоростью реакций разряда и десорбции.

Измерить $\Delta\eta$ при высоких η в том же интервале изменения i'/i, в ›тором проводились измерения $\Delta\eta$ при низких η, мы не могли, так ‹к из-за трудности измерения малых объемов диффундирующего водо-›да достоверные результаты можно было получить только при таких ‹льших i'/i, создать которые при высоких перенапряжениях при помощи ‹нной методики было невозможно. Поэтому при высоких η, $\Delta\eta$ измеря-‹сь при меньших i'/i, чем при более низких η.

Результаты измерений передачи перенапряжения $\Delta\eta$ в зависимости ‹ i'/i при высоких значениях перенапряжения: $\eta = 0{,}800$ V и $i = 5 \cdot 10^{-3}$ ‹$/см^2$, $\eta = 0{,}825$ V и $i = 7 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$ и $\eta = 0{,}860$ V и $i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/$см^2$ ›иведены на рис. 9. При еще более высоких η определить $\Delta\eta$ было ›возможно, так как мы не могли ‹ этих условиях обеспечить соблюде-‹е условия $i'/i = \mathrm{const}$. Как видно ‹ графика, при отношении $i'/i =$ ‹ 0,2 и $\eta > 0{,}800$ V, $\Delta\eta$ не увеличи-‹ется с ростом η до 0,860 V. Пред-‹авляло интерес сравнить наблюдае-‹ые на опыте при высоких η значе-‹ия $\Delta\eta$ с вычисленными теоретиче-‹и в предположении, что разряд на ‹ободных от адсорбированного водо-‹да участках поверхности идет ‹дленно, в то время как удаление ад-‹рбированных атомов по механизму ‹ектрохимической десорбции идет ‹спрепятственно. В этом случае, ‹торый соответствует максимально-‹ действию диффундирующего во-‹рода на величину η, заполнение ‹верхности всегда остается малым, ‹изменением его при определении ве-‹чины η из скорости разряда можно ‹енебречь. В отсутствие диффунди-‹ющего водорода ток разряда на ‹ободных участках поверхности равен $i/2$. При наличии диффундирую-‹его водорода он уменьшается на величину x, т. е. становится равным ‹$/2) - x$, а ток разряда на адсорбированных атомах водорода по реакции ‹ектрохимической десорбции увеличивается на ту же величину и ста-‹овится равным $(i/2) + x$. Количество молекул водорода, выделяющихся ‹диффузионной стороны, равно $(i + i')/2$. Так как затрата одного электро-‹ по реакции электрохимической десорбции сопровождается образова-‹ием одной молекулы H_2, то $(i/2) + x = (i + i')/2$, откуда $x = i'/2$. ‹аксимальное снижение η при введении на поверхность металла диффун ‹ирующего водорода, таким образом, равняется

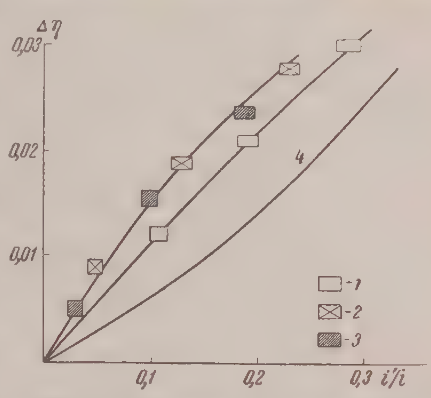


Рис. 9. Понижение перенапряжения водорода $\Delta\eta$ на отравленном ртутью железном электроде в $1N$ NaOH в зависимости от скорости диффузии водорода i' при различных катодных поляризациях электрода: $1 - i = 5 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $\eta = 0{,}800$V; $2 - i = 7 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $\eta = 0{,}825$V, $i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/$см^2$, $\eta = 0{,}860$V; 4 — теоретическая кривая

$$\Delta\eta = b \lg \left(\frac{(i/2) - (i'/2)}{i/2} \right) = b \lg (1 - (i'/i)).$$

‹а рис. 9 приведена кривая зависимости $\Delta\eta$ от i'/i, вычисленная теоре-‹тически по вышеприведенному уравнению, предполагая, что весь диф-‹ундирующий водород принимает участие в процессе электрохимической ‹есорбции. Константа b, необходимая для вычисления $\Delta\eta$, определялась ‹ каждом опыте из наклона поляризационной кривой. Как видно из ри-‹унка, вычисленные теоретически величины $\Delta\eta$ оказываются меньше ‹аблюдаемых на опыте, несмотря на то, что при выводе были использо-‹аны предположения, позволившие вычислить максимальные эффекты. ‹тот интересный факт не нашел еще пока объяснения.

Пользуемся случаем выразить глубокую благодарность акад А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работ и обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. Исследовано влияние диффундирующего атомарного водорода на при различных катодных поляризациях на гальванических осадках никеля и меди в щелочном растворе и на чистом железе, железе, отравленном свинцом и ртутью, и на гальванических осадках олова, никеля меди в кислом растворе.

2. Установлено изменение знака действия диффундирующего водород на η в зависимости от η на гальваническом осадке никеля в кислом и щелочном растворе. При низких η диффундирующий водород повышал η С увеличением поляризации электрода повышение η уменьшалось и переходило в эффект снижения η под влиянием диффундирующего водорода На гальваническом осадке меди в щелочном растворе наблюдалось тольк повышение η.

3. На железе, отравленном ртутью, в растворе кислоты диффундирующий водород понижал η при исследованных нами поляризациях. Изменение η под влиянием диффундирующего водорода на железе, отравленном ртутью, в кислом растворе намного меньше, чем в щелочном.

4. Проведено количественное исследование понижения η под влиянием диффундирующего водорода на железе, отравленном ртутью, в щелочном растворе.

5. Показано, что в согласии с теорией снижение η при постоянно поляризации с увеличением потока диффундирующего водорода вначал растет, а затем стремится к пределу. С увеличением поляризации пр постоянном i'/i снижение перенапряжения вначале растет, а затем приближается к пределу.

6. Наблюденные на опыте эффекты снижения перенапряжения пр больших перенапряжениях больше вычисленных теоретически.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
22.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 31, 1775, 1957.
2. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, 107, 843, 1956.
3. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, 110, 397, 1956.
4. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 92, 979, 1953.
5. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев. Основы гальваностегии, 1953.
6. M. Stackelberg, P. Weber, Z. Electrochem, 56, 806, 1952.
7. В. Э. Паст, З. А. Иофа, Докл. АН СССР, 106, 1050, 1956.
8. H. Gerischer, W. Mehl, Z. Electrochem., 59, 1049, 1955.
9. H. Gericher, Z. Phys. Chem., 8, 137, 1956.

THE EFFECT OF ATOMIC HYDROGEN PASSING THROUGH A MEMBRANE ON THE HYDROGEN OVERVOLTAGE ON IRON AND ITS GALVANIC COATINGS IN ACID AND ALKALI SOLUTION

A. I. Oshe **and** ***I. A. Bagotskaya*** (*Moscow*)

Summary

The effect on the hydrogen overvoltage of atomic hydrogen passing through a thi iron membrane has been investigated for the case of pure and mercury poisoned galvani nickel and copper deposits in acid and alkali and of mercury poisoned iron i acid solutions. It has been shown that depending upon the composition of the solution the nature of the electrode and the η value, the diffusing hydrogen may eithe raise or lower η. The retarding action on the electrochemical hydrogen evolution is manifested chiefly at low, and the accelerating effect at high values of η. A quantitative stud has been made of the drop in the η value under the influence of diffusing hydrogen for a iron electrode poisoned by mercury in a solution of acid or alkali, with respect to th electrode polarization and the rate of hydrogen inflow.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXII 1958 № 6

ОЛЯРОГРАФИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СИН- И АНТИИЗОМЕРОВ ОКСИМОВ. I

Н. Тютюлков

Исследования химических и физических свойств геометрических изо-еров представляют интерес потому, что позволяет делать выводы отно-ительно их пространственного строения. Исследования в этой области ыясняют и обратную сторону вопроса, а именно, как влияет различное ространственное расположение атомов и атомных групп в молекуле на еакционную способность и физические свойства изомеров.

Рядом авторов [1] собрано значительное количество опытного материала, позво-яющего формулировать эмпирические правила, на основании которых можно сделать ыводы о конфигурации оксимов. Так, например, установлено правило, что имеющие олее низкую температуру плавления α-формы имеют синконфигурацию, а с более вы-окой температурой плавления β-формы имеют антиконфигурацию.

Подобные правила можно формулировать, если сравнивать рефракции, константы иссоциации, вязкость и другие свойства стереоизомерных форм [2].

Недостаток этих эмпирических правил, при помощи которых определяется конфи-урация, состоит в том, что они не являются характеристичными, т. е. для определе-ия конфигурации необходимо знать обе стереоизомерные формы, чтобы иметь возмож-юсть сопоставлять их свойства. Они не приложимы к тем оксимам, которые известны олько в одной стереоформе, например, *о*-, *м*-, *п*-оксибензальдоксимы, нафталдоксимы I пр. Исключением в этом отношении является работа Палма и Уербина [3], в которой вторы, исследуя абсорбционный спектр α- и β-форм целого ряда оксимов в инфра-красной области, нашли, что характерная частота для α-форм выражается волновым ислом 3250 $см^{-1}$, а для β-форм 3115 $см^{-1}$.

В нашей прежней работе [4] удалось установить, что полярографи-ческие свойства син- и антиформ бензальдоксима качественно различны. Приняв во внимание эти качественные различия при полярографировании бензальдоксима, в настоящей работе мы поставили себе целью проверить, до какой степени они действительны по отношению к изомерам других ароматических альдоксимов, обосновать в связи с этим эмпирическое правило, которое позволило бы количественно определять обе формы в смеси.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с полярографом «Гейровский 1950». Кислород при полярографировании не удалялся, так как он не мешал определе-ниям. Были исследованы α- и β-формы следующих оксимов: α- и β-бен-зальдоксимы с т. пл. 35° и 127° С соответственно для α- и β-форм; α- и β-*п*-толилоксимы с т. пл. 75—76° и 108° С; α- и β-анисальдоксимов с т. пл. 63—65° и 133°; α- и β-пиперональдоксимы с т. пл. 112° и 146° и α- и β-*о*-хлорбензальдоксимы с т. пл. 75—76° и 101—102° С.

При работе с фоном 0,1 $M(CH_3)_4NJ$ α-формы вышеупомянутых окси-мов дают две волны, а β-формы — одну волну, потенциал которой почти совпадает с потенциалом α-форм (рис. 1). По причине слабой раствори-мости оксимов в воде, концентрация исследованных растворов была от $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ *М* (для бензальдоксима). Потенциалы волн по отно-шению к насыщенному каломельному электроду приведены в таблице. Высота волн α- и β-форм зависит линейно от концентрации оксимов.

Если к раствору α-формы прибавить β-форму, высота второй волны i_{α} остается неизменной, как если бы полярографировали только α-форму высота же первой волны $i_{\alpha\beta}$ равняется сумме высот первой волны α-формы i_{α_1} и высоте волны β-формы i_{β}. Высота волн β-форм находится в линейной зависимости от квадратного корня высоты ртутного резервуара: $i_{\beta} = k\sqrt{H}$, откуда можно заключить что они имеют диффузионный характер. Предельный ток первой волны α-форм почти не зависит от высоты ртутного резервуара. Высота волн α-форм зависит в слабой степени от температуры и в температурном интервале 0—70° С волны имеют диффузионный характер. Высота первой волны α-форм значительно зависит от температуры (рис. 2). С увеличением температуры высота первой волны растет очень значительно, а высота второй волны уменьшается. Отсюда можно заключить, что первая волна α-форм имеет кинетический характер, т. е. предельный ток обусловлен гомогенным процессом, который предшествует самой электродной реакции.

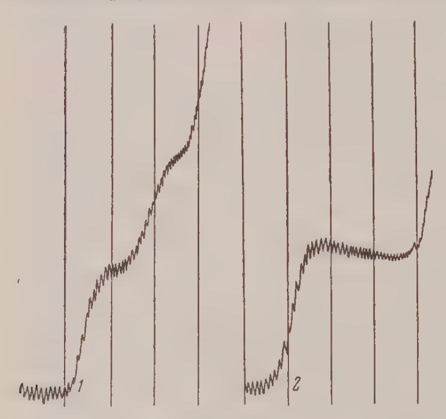


Рис. 1. Полярограммы: *1* — $5 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора α-пиперональоксима и *2* — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора β-пиперональоксима на фоне 0,1 *M* $(CH_3)_4NJ$ при 18° С

Интересно проследить влияние природы растворителя на кинетику электродных процессов. Если полярографирование проводится в среде: вода — этиловый спирт, вода — метиловый спирт или вода — диоксан, то с увеличением процентного содержания органического растворителя отношение высоты первой волны к высоте второй волны быстро уменьшается, стремясь к нулю.

Описанные качественные различия, наблюдаемые при полярографировании α- и β-форм исследованных оксимов, позволяют идентифицировать их, а также дают возможность количественного их определения в смеси. В смеси из двух форм о количестве α-формы можно судить по высоте второй волны, которая не зависит от присутствия β-формы в растворе.

Потенциалы первой $E'_{1/2}$ и второй $E''_{1/2}$ волн оксимов

Оксим	$E'_{1/2}$, V	$E''_{1/2}$, V
Бензальдоксим	—1,8	—2,2
n-Толилоксим	—2,2	—2,5
o-Хлорбензальдоксим	—1,9	—2,1
Анисальдоксим	—2,1	—2,5
Пиперональоксим	—2,0	—2,3

Как показывает опыт, отношение высоты первой волны α-форм i_{α_1} к высоте второй волны тех же форм i_{α_2} есть величина постоянная

$$i_{\alpha_1}/i_{\alpha_2} = A,$$

не зависящая от наличия β-формы в растворе, а потому количество последней определяется выражением:

$$i_{\alpha\beta} = i_{\alpha_1} + i_{\beta} = Ai_{\alpha_2} + i_{\beta} \quad \text{или} \quad i_{\beta} = i_{\alpha\beta} - Ai_{\alpha_2}.$$

Так как величина A зависит в значительной степени от температуры, высоты ртутного резервуара и растворителя, необходимо, чтобы кривые калибрирования (рис. 3) и сами определения производились при одинаковых температурах, высоте ртутного резервуара и составе раствора.

Следует отметить непрочность β-формы *o*-хлорбензальдоксима в растворе. Вскоре после ее растворения (через полчаса при 20° С) в рас-

торе находятся измеримые количества α-формы; появляется вторая олна.

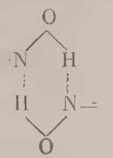
Количественное определение обеих форм в смеси позволяет проследить инетику изомеризации β-форм в α-форму.

Обсуждение результатов

Установленные свойства волн α-форм исследованных оксимов показывают, что они обусловлены наличием двух веществ, находящихся между обою в равновесии. Эти вещества могут получаться вследствие трех роцессов:

а) равновесие между син- и антиформами оксимов;

б) равновесие между моно- и димерными формами оксимов, образующимися за счет водородной связи [5]:



в) равновесие между таутомерными изомерами α-форм.

При более подробном исследовании полярографических свойств α- и -форм бензальдоксима, в одной из прежних работ [6] было показано,

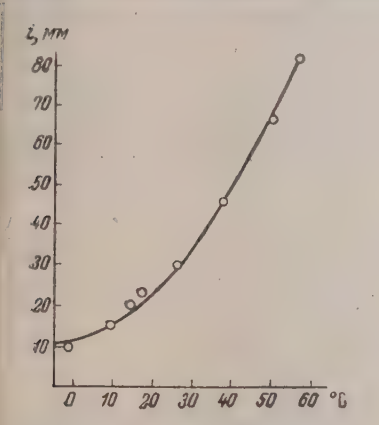


Рис. 2. Зависимость высоты первой волны $8 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора α-формы бензальдоксима от температуры

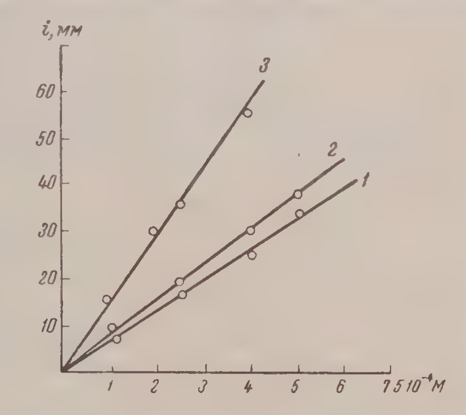


Рис. 3. Стандартные прямые пиперонал-оксима на фоне 0,1 *M* $(CH_3)_4NJ$: *1* — первая волна α-формы; *2* — вторая волна α-формы; *3* — β-форма

что первые две возможности надо отбросить, так как они не совместимы со свойствами этих форм при полярографировании.

Вероятнее всего обе волны обусловлены первыми двумя таутомерными формами (нитрон-оксимная изомерия) из четырех возможных по Ганчу и Вернеру [7]. Наличие этого равновесия подтверждают и некоторые химические свойства [8, 9] и спектрохимические исследования [10, 11].

Наличие только одной волны у β-форм можно объяснить тем, что константы скорости превращения таутомерных изомеров у них очень малы и нитроноксимное равновесие сдвинуто сильно к оксимной форме.

Как известно, на равновесие и скорость гомогенных химических процессов сильно влияет природа растворителя, который влияет как на энергию активации процесса, так и на предэкспоненциальный множитель скоростной константы. Если K_a обозначим константу скорости процесса, который дает электроактивную форму, обуславливающую

первую волну, а K_b — константу скорости обратного процесса, то отношение высоты первой волны i_1 к высоте второй волны i_2 (для быстро устанавливающихся равновесий) можно выразить следующим образом [12]

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{0{,}81\sqrt{K_b(K+1)\,t}}{K},$$

где $K = K_a/K_b$, а t — период капания в секунду.

Как видно из вышеуказанного уравнения, отношение i_1/i_2 зависит как от констант скоростей процессов изомеризации, так и от константы равновесия. Обе эти константы, однако, существенно зависят и от природы растворителя. Выбор растворителя отразится на отношении i_1/i_2. Зависимость отношения i_1/i_2 от растворителя может приниматься как критерий наличия процессов, предшествующих истинной электродной реакции. Более подробное рассмотрение вопроса о влиянии растворителя на кинетику электродных процессов с предшествующей реакцией выходит за рамки настоящей работы.

Выводы

1. Исследование полярографических свойств геометрических изомеров бензальдоксима и его четырех производных позволяет сделать вывод, что формы с низкой т. пл., α-формы, дают две, а с более высокой т. пл., β-формы,— одну волну. Так как принято, что α-формы имеют синконфигурацию, а β-антиконфигурацию, то достигнутые результаты дают возможность формулировать следующее правило: альдоксимы, которые дают на полярограмме две волны, имеют синконфигурацию, а оксимы, дающие одну волну,— антиконфигурацию. Ввиду того что это правило основывается на качественных различиях свойств оксимов, его можно применить и к оксимам, которые известны только в одной стереоформе.

2. Показано, что возможно количественное определение α- и β-форм в смеси.

Высший медицинский институт
София, Болгария

Поступила
25.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wittig, Stereochemie, Leipzig, 1933, стр. 189—194; С. Голдшмит, Стереохимия, Ленинград — Москва, 1940, стр. 162.
2. G. Wittig, [1], стр. 194.
3. A. Palm, H. Werbin, Canad. J. Chem., 31, 1004, 1953.
4. Н. Тютюлков, С. Будуров, Докл. Болг. АН 6, № 3, 5, 1953.
5. Reiser, Disertation, Praha, 1951.
6. Н. Тютюлков, С. Будуров, Изв. Хим. ин-т Болг. АН, 3, 361, 1953.
7. A. Hantsch, A. Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges., 23, 11, 1243, 1890.
8. W. Hieber, F. Leutert, Ber. Dtsch. chem. Ges., 60, 2296, 2310, 1927, 62, 1839, 1929.
9. L. Brady, J. Chem. Soc., London, 109, 659, 1916.
10. K. Auwers, Ber. Dtsch. chem. Ges., 57, 446, 1924.
11. S. Califano, W. Lütteke, Z. phys. Chem., Neue Folge (Frankfurt), 6, 83, 1956.
12. Е. Будевски, Изв. Болг. АН Сер. физ., 3, 43, 1952.

THE POLAROGRAPHY OF GEOMETRICAL SYN- AND ANTIISOMERS OF OXIMES. I

N. Tyutyulkov (*Sofia*)

Summary

In the present work an investigation has been made into the behavior of geometrical syn and antiisomers of benzaldoximes and its four derivatives. It has been shown that the low melting α forms yield two and the high melting β forms a single polarographic wave. This qualitative difference in the behavior of syn and anti forms allows one to formulate an empirical rule on the basis of which the configuration of oximes known only in a single form, to be determined.

It has been shown possible for both forms in their mixture to be determined quantitatively.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЧИСТЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ КАЛЬЦИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ

Л. Суский

Во многих работах, посвященных ионной структуре расплавленных солей, различные авторы указывали на возможность существования в них ионов неполного окисления [1—8]. Предполагалась, что концентрация этих ионов в сравнении с концентрацией ионов полного окисления небольшая и что они характеризуются небольшой устойчивостью. В ряду других гипотез было выдвинуто предположение о том, что в расплавленном $CaCl_2$ существует субсоединение CaCl (значит и ион Ca^+ [1—4]), что подобные субсоединения существуют в хлоридах других металлов щелочных земель (ионы Ba^+ и Sr^+ [1—4]), что существуют субфториды AlF и Na_2F (ионы Al^+ и Na_2^+) в расплавленной криолитной ванне [5—7]. Были обнаружены также соединения BiCl и BiBr в расплавленных системах Bi — $BiCl_3$ и Bi — $BiBr_3$ [8]. Большинство исследователей связывает существование ионов неполного окисления с появлением в расплавленной соли металла, возникающего, например, вследствие электролиза этой соли. Предполагаемое состояние равновесия описывалось уравнением

$$aM^{n+} + bM \rightleftharpoons cM^{k+}, \quad (1)$$

в котором $n > k$.

Согласно этим представлениям начало электролиза якобы сопровождается растворением выделенного металла в расплаве, причем вследствие химической реакции получается ион неполного окисления [5]. В течение электролиза такое состояние якобы продолжает существовать до тех пор, пока не установится состояние равновесия:

$$\text{расплавленная соль} + \text{металл} \rightleftharpoons \text{субсоединение}, \quad (2)$$

после чего катод приобретает обратимый потенциал, соответствующий процессу выделения металла из расплава.

Некоторые авторы допускают также возможность двустепенного восстановления иона металла по схеме:

ион полного окисления → ион неполного окисления; (3)

ион неполного окисления → металл. (4)

Таким образом объясняет Л. Н. Антипин существование четырех перегибов на кривой катодной поляризации в расплавленном криолите [7]. Он утверждает, что выделение обоих металлов — алюминия и натрия является процессом двустепенным и соответствует четырем следующим электродным реакциям:

$$Al^{3+} + 2e = Al^+; \quad (5)$$

$$2Na^+ + e = Na_2^+; \quad (6)$$

$$Al^+ + e = Al; \quad (7)$$

$$Na_2^+ + e = Na_2. \quad (8)$$

Этим реакциям соответствуют четыре перегиба на кривых катодной поляризации. Эти точки перегиба наблюдаются, однако, только тогда, когда ванна не насыщена металлом. В противоположном случае вследствие установления состояния равновесия:

$$Al^{3+} + 2Al \rightleftharpoons 3Al^+ \quad (9)$$

и

$$Na^+ + Na \rightleftharpoons Na_2^+, \quad (10)$$

два перегиба на поляризационных кривых для каждого металла сходятся в одной точке, причем можно наблюдать только две площадки, соответствующие суммарным реакциям

$$Al^{3+} + 3e = Al, \quad (11)$$

$$2Na^+ + 2e = Na_2. \quad (12)$$

Независимо от того, который из этих двух механизмов мы будем считать правильным, невозможно не связывать вопроса, существуют ли ионы неполного окисления, с вопросом, растворяется ли металл в расплавленной соли.

Широко распространенная и господствующая до последнего времени теория Лоренца о коллоидном характере такого раствора (пирозоль) была вследствие криоскопических исследований серьезно подвергнута сомнению, по крайней мере, по отношению к щелочноземельным металлам и их галогенопроизводным. С этой точки зрения были исследованы системы Ca — $CaCl_2$, Ba — $BaCl_2$, Sr — $SrCl_2$ [3,4]. Исследования показали, что металл растворяется в расплавленной соли, причем получается истинный раствор, проявляющий характерные особенности, связанные с атомным раздроблением металла в растворителе. Кубичиотти и сотрудники при помощи криоскопических методов исследования не смогли, однако, доказать, реагирует ли растворенный металл с солью (при этом получаются ионы неполного окисления), или остается он в растворе в атомном или молекулярном раздроблении.

Таким образом характер растворов металлов в расплавленных солях и вопрос, образуются ли ионы неполного окисления, до сих пор не выяснены, хотя эта проблема является особено актуальной и важной для изучения ряда электрометаллургических процессов, протекающих в расплавленных солях. Результаты измерений, полученные многими авторами, исследовавшими потенциал разложения в этих солях, а прежде всего в галогенидах легких металлов, оказывались значительно ниже предвиденных теорией, т. е. подсчетами изменения химического потенциала в случае реакции:

$$M + X = MX \text{ (ж)}, \tag{13}$$

протекающей при данной температуре [2]. Этот деполяризационный эффект, так часто встречаемый при электролизе расплавленных солей, является особенно значительным в случае хлоридов щелочноземельных металлов, а особенно в случае $CaCl_2$. Камби и Дэвото [9], а потом Дэвото и Джени [1],исследовавшие потенциалы разложения этого соединения, нашли, что получающиеся результаты связаны со значительной ошибкой, возникающей вследствие деполяризации, и не сходятся с данными, рассчитанными термодинамически. Дэвото и Джени указали на возможность существования субсоединения CaCl, считая его причиной этой деполяризации. С аналогичным явлением можно встретиться в случае других галогенидов щелочноземельных металлов. Принятая ими методика измерений не представляла, однако, возможности обнаружить на катоде две возможные стадии разряжения ионов Ca^{2+} (или других двухвалентных ионов). Поэтому существование субсоединений и ионов неполного окисления было доказано только гипотетически и качественно.

Значительная растворимость металла в ванне и отчетливый эффект катодной деполяризации наблюдались также при электролизе галогенидов щелочных металлов, прежде всего хлоридов натрия и калия [9—11]. Выдвинутое рядом авторов [5] и экспериментально обоснованное Л. Н. Антипиным [7] предположение о существовании иона Na_2^+ в расплавленном NaF могло бы найти здесь применение и нуждается в экспериментальной проверке.

В литературе можно встретить много теоретических и экспериментальных значений потенциалов разложения расплавленных солей $CaCl_2$, NaCl и KCl. Эти значения собраны в таблицу. Они не говорят, однако ничего о существовании ионов неполного окисления и о механизме электродных процессов, протекающих при электролизе этих солей.

Электродвижущая сила элементов типа M (MCl) Cl_2 согласно измерениям или подсчетам различных авторов при 800° C

э. д. с., V			Автор
$CaCl_2$	NaCl	KCl	
3,32	3,22	—	[12]
3,24	3,18	3,37	[9]
	3,25		[9]
—	3,24	3,37	[10]
—	3,06	—	[13]
—	2,62	2,80	[9]
—	—	3,23	[2]
—	—	3,29	[14]

Настоящая работа содержит результаты измерений, имеющих целью проверить, существуют ли в расплавленных ваннах чистых солей $CaCl_2$, NaCl, KCl ионы неполного окисления, и изучить механизм катодных процессов, протекающих во время электролиза этих солей.

Экспериментальная часть

Для определения потенциала разложения (или катодного потенциала выделения), отвечающего отдельным этапам суммарной реакции:

$$M^{n+} + ne = M, \tag{14}$$

потребовались электроды, имеющие небольшую поверхность (микроэлектроды), при помощи которых можно получить предельные токи отдельных этапов электродной реакции и перейти к последующим этапам — точно так же, как поступают при полярографических исследованиях. Поэтому следовало изучить ход зависимости $I - E_к$ (I — плотность тока, $E_к$ — потенциал катода), даже при очень малых плотностях тока применяя свежий электрод, не покрытый еще продуктами электролиза.

Ясно, что такая методика не гарантирует полного насыщения микроэлектрода выделяющимся во время измерения металлом, и поэтому в формуле обратимого потенциала в чистой соли:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_M}, \tag{15}$$

где E_0 — нормальный потенциал, a_M — активность металла на электроде, выражение a_M может принимать значения меньше единицы. В связи с этим нельзя достичь обратимого потенциала, отвечающего суммарной реакции.

Электродвижущая сила поляризации измерялась при разных плотностях тока по коммутаторному методу. Применялся всегда свежий железный микроэлектрод, не покрытый продуктами электролиза. Измерения проводились как в электролитах, не подвергнутых предварительному электролизу (значит, в электролитах, не содержащих растворенного металла), так и в электролитах, которые путем предварительного электролиза в разной степени насыщались металлом.

В сравнении с поверхностью микрокатода поверхность анода была очень большой; поэтому плотность анодного тока была очень малой. Благодаря применению такого анода можно было полагать, что он не поляризуется и что единственный анодный процесс

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2 \tag{16}$$

происходит при постоянном потенциале, равном обратимому потенциалу хлорного электрода при данной температуре (справедливость этого предположения была проверена косвенным путем в следующей работе [15]). Благодаря этому кривая, представляющая зависимость $E = f(i)$, эквивалентна кривой катодной поляризации $E_к = f(i)$, причем поляризационные потенциалы катода измеряются по отношению к хлорному электроду. Некоторыми исследователями этот электрод был признан электродом сравнения [16, 17], а его потенциал был принят равным нулю при любой температуре.

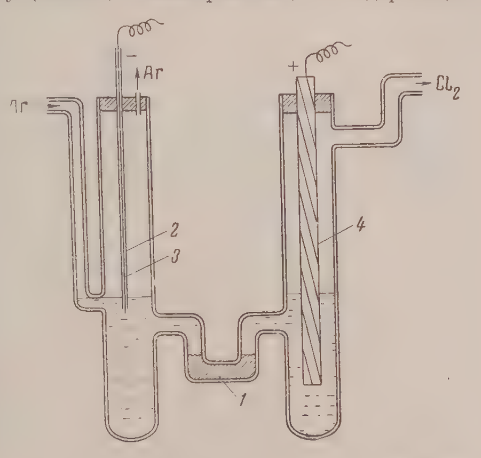


Рис. 1. Схема электролизера: *1* — диафрагма из пористого стекла; *2* — защитная керамическая трубка; *3* — железный микрокатод; *4* — угольный анод

Кроме указанных выше исследований, измерялась также э. д. с. обратного элемента Ca(т) ($CaCl_2$(ж))Cl_2 и Na(ж) (NaCl (ж))Cl_2 следующим образом: электроды насыщались продуктами электролиза при разных плотностях тока и измерялись э. д. с. получающегося из них элемента после выключения тока, производящего электролиз («метод отключения» — его применимость была доказана в других работах [18—20]). Для проверки точности этого метода применялся также кальциевый или натриевый электрод, полученный путем введения кальция или натрия в соответствующую ванну.

В качестве электролизеров применялся прибор из стекла «Супремакс». Внешний вид его изображен на рис. 1.

Лоренц и Винцер [21] доказали, что такое стекло может применяться при 800° С при исследовании хлоридов. Анодное и катодное пространства отделены друг от друга

пористыми стеклянными диафрагмами, чтобы устранить возможность диффузии и рекомбинации анодных и катодных продуктов [20]. В качестве анодов применялись стержни из спектрально чистого угля, катодом служила железная проволока диаметром в 1 *мм* и длиной открытой части в 10 *мм*. Остальная часть проволоки была изолирована от расплавленной ванны керамической защитной трубкой. Катодное пространство наполнялось аргоном, чтобы устранить возможность окисления катодного продукта на поверхности соли.

Электролизер вставлялся в электрическую печь сопротивления. Температура печи поддерживалась на постоянном уровне с точностью $\pm 5°$ и измерялась термопарой Pt — PtRh, находящейся на наружной стенке электролизера.

Электродвижущая сила поляризации измерялась при помощи механического коммутатора типа Дроссбаха [22] и Грубе [23] и компенсационной схемы, содержащей электронный нулевой прибор, позволяющий измерять напряжение с точностью ± 5 mV. Благодаря применению механического коммутатора можно было измерять э. д. с. поляризации примерно в 10^{-4} сек. после отключения поляризующего тока. Согласно исследованиям Дроссбаха [24], величины э. д. с., измеренные после короткого промежутка времени, можно считать отвечающими с достаточной точностью разности потенциалов обоих электродов в течение электролиза.

При исследованиях применялись реактивы чистые для анализа.

Результаты измерений. Катодная поляризация при электролизе $CaCl_2$. Рис. 2 представляет результаты измерений э. д. с. обратимого элемента Ca(т) (электролит) Cl_2, проведенных методом насыщения электродов продуктами электролиза при



Рис. 2. Э. д. с. элемента Ca(т) |электролит| Cl_2 по методу отключения при разных плотностях тока

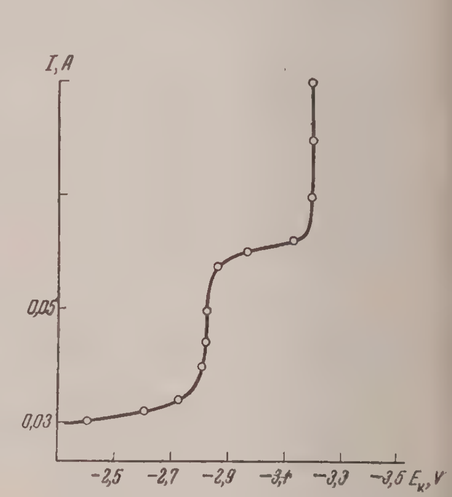


Рис. 3. Кривые поляризации железного микрокатода в расплавленном $CaCl_2$ после предварительного электролиза (ванна содержит растворенный металл)

разных плотностях тока, и измерения э. д. с. этого элемента после отключения тока. На кривой отчетливо видны две площадки, из которых ни одна не отвечает значению э. д. с. элемента Ca(т) ($CaCl_2$(ж)) Cl_2.

Электродвижущая сила такого элемента, согласно термодинамическим подсчетам, проведенным Фихтем [12] на основе данных Келлея [25, 26], равняется 3,32 V. Обе площадки на кривых, получаемых в результате измерений, можно обнаружить при потенциалах, меньших этой величины. Первая площадка отвечает потенциалу $2{,}78 \pm 0{,}02$ V и довольно хорошо воспроизводится в ряде измерений. Потенциал, отвечающий второй площадке, колеблется в интервале $\pm 0{,}1$ V, а его среднее зна-

ение равняется 3,10 V. Катод покрывается металлическим кальцием уже при первом потенциале.

При измерениях поляризационного потенциала катода, не покрытого кальцием в ванне, не содержащей растворенного металла, проведенных коммутаторным методом, разброс полученных результатов довольно большой, а на кривых зависимости потенциала катода от плотности тока характерные остановки отсутствуют. Потенциалы быстро растут, достигая значений, расположенных в интервале — 3,2, —3,5 V, т. е. значений, приближающихся к потенциалу обратимого электрода Ca/Ca^{2+}.

В результате измерений потенциала катода, не покрытого кальцием в ванне, подвергнутой предварительному электролизу и поэтому содержащей растворенный кальций, были получены поляризационные кривые, которые изображены на рис. 3. На кривой видны две отчетливые площадки, из которых первая очень хорошо отвечает значениям, получаемым «методом отключения», а вторая расположена около — 3,2 V, приближаясь к значению обратимого потенциала.

На основе этих результатов можно сделать следующие выводы.

Коммутаторные исследования показывают, что электродным процессом, определяющим потенциал катода в течение электролиза (в условиях, когда катод не насыщен металлом), является восстановление:

$$Ca^{2+} + 2e = Ca. \tag{17}$$

Доказательством этого может служить отсутствие изгиба в области —2,80 V на поляризационных кривых, полученных в случае электролита, не содержащего растворенного металла.

Если бы первый этап восстановления протекал по схеме

$$Ca^{2+} + e = Ca^{+}, \tag{18}$$

то на полученных в этих условиях кривых должна наблюдаться остановка, отвечающая этому этапу процесса.

Выделенный в результате катодного процесса металл растворяется в расплавленной соли, вступая с ней в химическую реакцию, причем образуется ион неполного окисления, вероятно Ca^{+} (согласно предположениям некоторых авторов [1,2]). Об этом свидетельствует отчетливо и многократно наблюдаемое значение 2,78 V, которое получается в результате измерения э. д. с. элемента Ca(электролит)Cl_2. При этой величине потенциала можно визуально наблюдать, как микрокатод покрывается кальцием. Получающееся при этих измерениях значение э. д. с., вероятно, эквивалентно разности изменений термодинамического потенциала для двух реакций:

$$CaCl_2 = Ca + Cl_2 \text{ (электрохимическое разложение) } (\Delta G_1); \tag{19}$$

$$CaCl_2 + Ca = 2CaCl \text{ (химическая реакция) } (\Delta G_2). \tag{20}$$

По-видимому, является э. д. с. элемента, существование которого предвидел Дроссбах [2]:

$$Ca \mid CaCl \mid CaCl_2 \mid Cl_2. \tag{21}$$

Однако кажется, что здесь, скорее, имеет место образование элемента

$$Ca \mid CaCl - CaCl_2 \mid CaCl_2 \mid Cl_2. \tag{22}$$

Коммутаторные исследования, проведенные в электролите, содержащем растворенный металл, показали, что ион Ca^{+}, который образуется вследствие реакции металла с электролитом, может восстанавливаться при катоде. Потенциал, при котором это восстановление имеет место, отвечает изменению термодинамического потенциала реакции:

$$2CaCl = 2Ca + Cl_2 \ (\Delta G_3), \tag{23}$$

причем имеется равенство:

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2. \tag{24}$$

Этому потенциалу отвечает первая остановка на поляризационных кривых — 2,78 V (рис. 3).

Реакция (23) определяет потенциал катода только при небольших плотностях тока. Этот участок поляризационной кривой, отвечающий реакции, довольно хорошо описывается уравнением диффузной поляризации (рис. 4)

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i}, \tag{25}$$

где i_d — предельный ток ионов Ca^+.

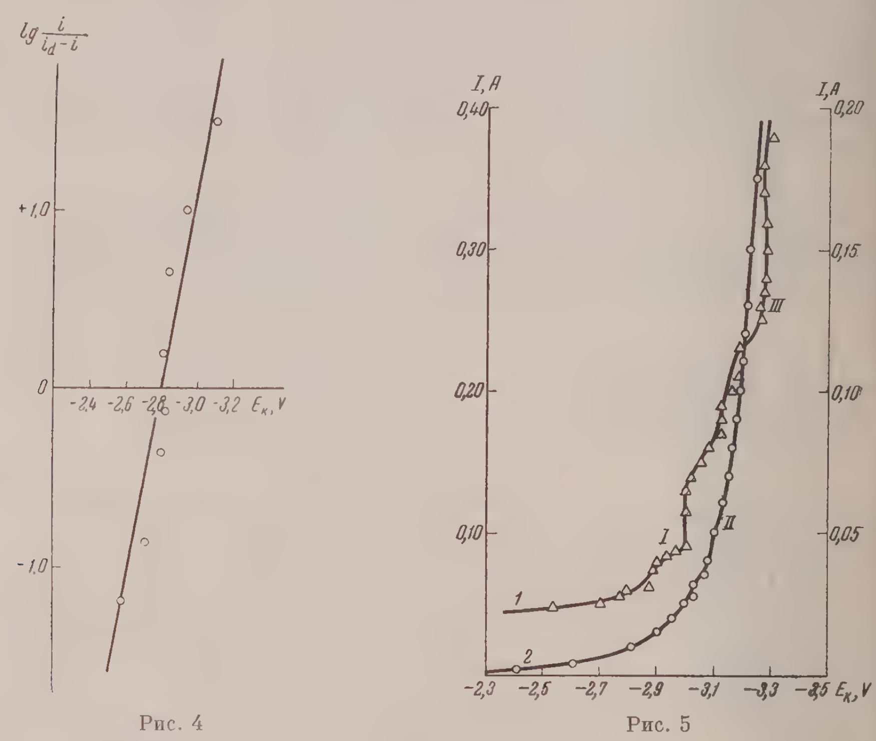


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $E_к = f\left(\lg \frac{i}{i_a - i}\right)$ для первой остановки на поляризационной кривой, снятой для хлорида кальция, содержащего растворенный кальций

Рис. 5. Поляризационные кривые железного микрокатода в NaCl: *1* — электролит, не содержащий растворенного натрия, ось ординат справа; *2* — электролит, подвергнутый предварительному электролизу (30 мин., ток 0,15 А), ось ординат слева

Применимость этого уравнения становится понятной, если учесть, что в $CaCl_2$—небольшая концентрация ионов Ca^+.

Коэффициент n в уравнении (25) найден по диаграмме рис. 4, равняется 1,16, что указывает на приблизительно одноэлектронный характер электродной реакции на этом участке поляризационной кривой и подтверждает, что ход реакции описывается уравнением (23).

После превышения предельного тока этой реакции кальций начинает выделяться согласно уравнению (17). Значения потенциала, при котором этот процесс имеет место, отклоняются от равновесных значений чаще всего в сторону более положительных значений. Трудно определить точно причины и описать механизм этих отклонений.

Таким образом при электролизе расплавленного $CaCl_2$ кальций может осаждаться только в результате двух электродных реакций (17) и (22) (второй путь возможен только при некотором насыщении электролита

эталлом). Экспериментальные данные не указывают, однако, на возмож-ость образования ионов Ca^+ путем электрохимического восстановления огласно уравнению (18), т. е. по схеме, предлагаемой Л. Н. Антипиным ля восстановления ионов Al^{3+} в расплавленной криолитной ванне [7]. пираясь на результаты, описанные в настоящей работе, можно пола-ать, что ионы неполного окисления могут образоваться в расплавленном aCl_2 только путем химической реакции металла с расплавом.

Это обстоятельство можно приписать исключительно медленности реак-ии образования иона Ca^+. Образование этого иона вследствие электрод-ой реакции было бы тогда невозможным с точки зрения кинетических редставлений. Примененная в этой работе методика измерений не дает озможности получить данные по кинетике образования ионов Ca^+. динственным доказательством, говорящим против возможности элект-одной реакции (18), является отсутствие соответствующей остановки а поляризационных кривых, полученных в случае электролитов, не под-ергавшихся предварительному электролизу.

Против изложенных выше предположений говорит факт, что согласно изуальным наблюдениям катодная часть расплава, насыщенная метал-ом, не проходит через диафрагму, хорошо проницаемую для чистой рас-лавленной соли. Это наблюдение поддерживает предположение о кол-оидном характере металлического тумана. Этот факт нельзя иначе римирить с гипотезой об образовании иона Ca^+, как только принимая, то в системе устанавливается состояние равновесия:

$$\text{Ca (в коллоидном растворе)} + CaCl_2 \rightleftharpoons 2CaCl. \tag{26}$$

Учитывая степень пористости диафрагмы, не проницаемой для металли-еского тумана, невозможно, однако, судить о величине предполагаемых астиц, так как коллоид может коагулировать в порах диафрагмы, вслед-ствие чего ее проницаемость может значительно уменьшиться.

Катодная поляризация при электролизе расплавленных NaCl и KCl. В результате измерений э. д. с. элемента Na(ж) | NaCl(ж) | Cl_2, проведенных по методу «отключения» при 800° C, получается хорошо воспроизводимое значение 3,21 ± 0.01 V, которое не зависит от плотности тока, которым проводился электролиз, хотя бы даже эта плотность изменялась в широком диапазоне. Это же самое значение получается в случае элемента, составленного путем введения в расплавленную ванну металлического натрия и хлорного электрода.

Получаемое в результате измерений значение хорошо согласуется с теоретическими вычислениями, проведенными по данным Фихте [12] (3,22 V) (см. таблицу).

На рис. 5 (кривая *1*) изображены результаты коммутаторных изме-рений поляризационного потенциала катода в NaCl, не содержащим рас-творенного металла. На кривой видны три изгиба, отвечающие трем электродным процессам при потенциалах — 2,87, —3,00 и — 3,27 V. Послед-нюю остановку можно легко объяснить основным электродным процессом:

$$Na^+ + e = Na, \tag{27}$$

так как на это указывает значение потенциала, которое почти точно рав-няется равновесному потенциалу выделения натрия.

Для выяснения характера второго изгиба (потенциал—3,00 V) можно использовать некоторые замечания Фихте [12]. По его мнению, при 800° упругость насыщенного пара натрия уже настолько велика (т. кип. натрия — 914° C), что часть металла может выделяться электролитически в виде пара. Равновесный потенциал выделения натрия в виде пара немного отрицательнее потенциала выделения жидкого натрия, однако при очень небольшой упругости его пара [($a_M < 1$) в уравнении (15)] этот потенциал может передвинуться в сторону более положительных значений.

Выделению натрия в виде пара может способствовать перегрев электролита в приэлектродном слое (в результате джоулевой теплоты) выше чем 800° С. Таким образом потенциал выделения — 3,00 V можно приписывать выделению натрия в виде пара, а потенциал — 3,27 V выделению жидкого натрия на микрокатоде. Нужно, однако, подчеркнуть гипотетический характер предположения о том, что изгиб при потенциале —3,00 V является следствием выделения парообразного натрия. Это предположение является только попыткой объяснить природу данного изгиба.

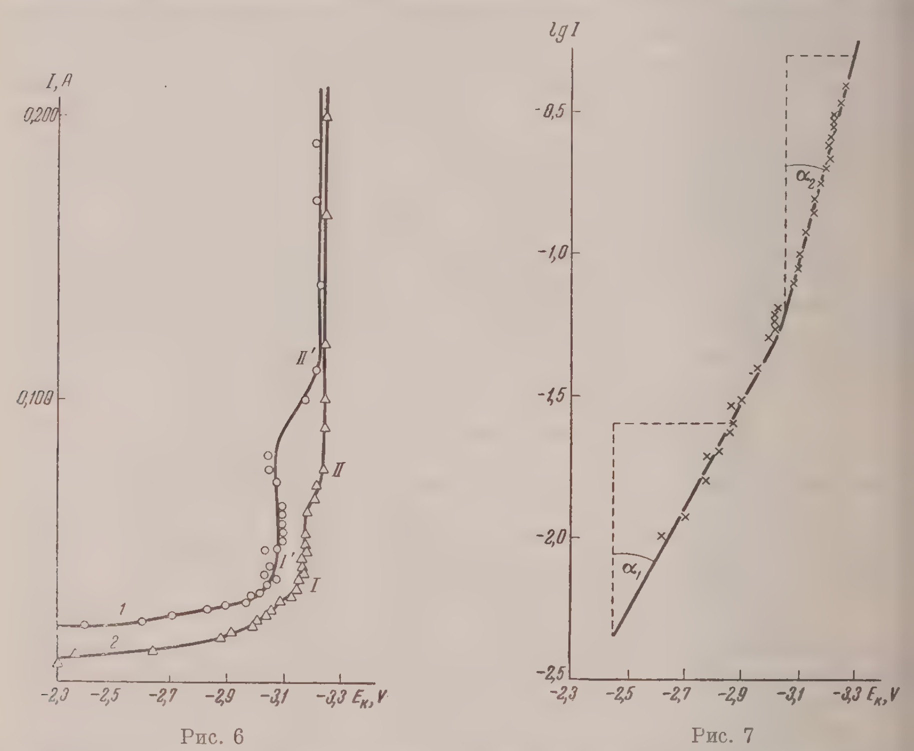


Рис. 6 Рис. 7

Рис. 6. Поляризационные кривые железного микрокатода в KCl: *1* — электролит, не содержащий растворенного калия; *2* — электролит подвергнут электролизу (5 мин., ток 0,10 A)

Рис. 7. Зависимость $E_к = f(\lg i)$ для поляризационной кривой из рис. 5

Кривая *2* на рис. 5 изображает поляризацию катода, не покрытого предварительно продуктом электролиза и погруженного в ванну, насыщенную натрием в результате предварительного электролиза. На этой кривой исчезают остановки потенциала и трудно определить точку, которая отвечала бы достижению потенциала разложения соли.

На рис. 6 изображены кривые катодной поляризации, полученные при исследовании расплавленного KCl. На них видны два изгиба. Кривая *2* показывает поляризацию в ванне, содержащей очень малое количество растворенного металла. Первая остановка, если сравнить ее со значением *I'* (кривая *1*), передвинулась в направлении более отрицательных потенциалов. Значения потенциалов для остановок *II* и *II'* на обеих кривых не отличаются практически друг от друга и, по-видимому, отвечают основному катодному процессу

$$K^+ + e = K. \qquad (28)$$

Значение —3,23 V довольно значительно отличается от цитированного в литературе равновесного потенциала для этой реакции (см. таблицу).

Это, однако, понятно, так как при 800° С калий выделяется в виде пара (т. кип. 770° С). Для получения значений равновесного потенциала для этой реакции следовало бы вести электролиз до тех пор, пока активность пара калия на электроде не достигнет значения 1.

На основании вышеописанных результатов можно сделать следующие выводы.

Кривая катодной поляризации в расплавленных NaCl и KCl указывает на двуступенчатость электродного процесса. Возможны следующие электродные реакции:

$$K^+ (Na^+) + xe = \text{ион неполного окисления}. \quad (29)$$

$$\text{Ион неполного окисления} + ye = K\,(Na); \quad (30)$$

$$K^+ (Na^+) + e = K\,(Na). \quad (31)$$

Наличие первой остановки на поляризационных кривых в ванне, не содержащей растворенного металла, свидетельствует о возможности электродного процесса (29). При потенциале, отвечающем второй остановке на кривых (или третьей остановки в случае NaCl), могут происходить остальные два процесса (30) и (31).

Разность катодных потенциалов, отвечающих этим двум реакциям, уменьшается по мере насыщения ванны металлом и достигает нуля в момент, когда установится состояние равновесия:

$$K^+ (Na^+) + K\,(Na) = \text{ион неполного окисления}. \quad (32)$$

Разность изменений химического потенциала для обеих реакций (29) и (30) становится тогда равной нулю.

Вышеописанные наблюдения согласуются в точности с данными Л. Н. Антипина, полученными при электролизе NaF [7].

Большие трудности представляет выяснение природы иона неполного окисления, появляющегося во время электролиза. На основании предположений, высказанных раньше другими авторами, предусматривающими возможность образования соединения типа Na_2F или Na_2Cl, Л. Н. Антипин принимает, что ион Na_2^+ появляется вследствие электродной реакции (6) или вследствие химической реакции

$$Na^+ + Na = Na_2^+. \quad (33)$$

Единственным доказательством, данным Л. Н. Антипиным, является обсуждение поляризационной кривой (полученной в расплавленном NaF, насыщенным натрием), описываемой следующим уравнением

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln i. \quad (34)$$

Для первого участка кривой Л. Н. Антипина значение n равняется приблизительно 0,5.

Снятая нами поляризационная кривая *2* рис. 5 (NaCl насыщен натрием) описывается этим уравнением (см. рис. 7), причем значение n для ее первого участка равняется 0,4, а для второго 0,98. Согласно интерпретации Л. Н. Антипина это доказывало бы возможность образования ионов Na_2^+ в расплавленных хлоридах. После насыщения прикатодного пространства ионами Na_2^+ могло бы начинаться их катодное разряжение по уравнению (8), а этому разряжению могло бы сопутствовать увеличение потенциала.

Автор выражает глубокую благодарность проф. М. Смяловскому за интерес к выполненной работе и за многочисленные ценные примечания.

Выводы

1. На основании исследований обратимых э. д. с. элементов и поляризационных кривых в расплавленных чистых солях $CaCl_2$, NaCl и KCl констатирована возможность образования в них ионов неполного окисления, принимающих участие в катодных реакциях.

2. Обнаружены следующие электродные процессы, происходящие при электролизе расплавленного $CaCl_2$:

$$Ca^{2+} + 2e = Ca$$

и

$$Ca^{+} + e = Ca.$$

Ион Ca^{+} образуется вследствие реакции расплавленной соли с растворенным в ней металлическим кальцием. Не подтверждена возможность электродной реакции

$$Ca^{2+} + e = Ca^{+}.$$

3. Доказано, что при электролизе NaCl и KCl происходят два электродных процесса в условиях, когда расплав не насыщен металлом. На основании поляризационных кривых можно полагать, что этими процессами являются следующие катодные реакции:

$$Na^{+}\,(K^{+}) + xe = \text{ион неполного окисления},$$
$$\text{ион неполного окисления} + ye = Na\,(K)$$

$$Na^{+}\,(K^{+}) + e = Na\,(K).$$

Разность потенциалов, при которых протекают эти реакции, становится равной нулю, когда установлено равновесие

$$M^{+} + M\,(\text{раств}) = M^{x+1}.$$

Применив метод анализа поляризационных кривых, разработанный для случая электролиза расплавленного NaF, можно прийти к заключению, что ионами неполного окисления в расплавленных NaCl и KCl являются ионы Na_2^{+} и K_2^{+}. На основании изгибов на поляризационных кривых можно сделать вывод, что натрий может выделяться в фазе пара и жидкости при двух разных потенциалах. Выделению парообразного натрия способствует, по всей вероятности, перегрев электролита в прикатодном слое проходящим в цепи током.

Горно-металлургическая Академия
Краков, Польша

Поступила
27.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Devoto, G. Jeny, Gazz. chim. ital., **61**, 305, 1931.
2. P. Drossbach, Elektrochemie geschmolzener Salze, Berlin, 1938.
3. D. D. Cubicciotti, C. D. Thurmond, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2149, 1949.
4. E. D. Eastman, D. D. Cubicciotti, C. D. Thurmond, Natl. Nuclear Energy Ser., Div. IV, 19 B. Chem. and Met. of Misc. Materials, G—12, 1950.
5. В. А. Пазухин, Усп. химии, **21**, 313, 1952.
6. J. P. McGeer, J. Chem. Educ., **29**, 534, 1952.
7. Л. Н. Антипин, Ж. физ. химии, **29**, 1668, 1955.
8. Г. Г. Уразов, М. А. Соколова, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, **24**, 151, 1954.
9. L. Cambi, G. Devoto, Gazz. chim. ital., **57**, 836, 1927.
10. B. Neuman, H. Richter, Z. Elektrochem., **31**, 296, 1925.
11. R. C. Kirk, W. E. Bradt, Trans. Electrochem. Soc., **69**, 14, 1936; **70**, 10, 1936.
12. R. Fichte, Die thermodynamische Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
13. И. П. Твердовский, В. С. Молчанов, Ж. физ. химии, **9**, 239, 1937.
14. Х. Л. Стрелец, А. Ю. Таиц, Б. С. Гуляницкий, Металлургия магния, ГНТИ, Москва, 1950.
15. Л. Суский, Ж. физ. химии, (принята для печати в. № 8, 1958).

16. Б. П. Артамонов, ГИПХ, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, вып. 33, 1940.
17. С. И. Ремпел и И. Н. Озеряная, Ж. физ. химии, 25, 1181, 1951.
18. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. П. Панченко, Ж. физ. химии, 28, 1987, 1954.
19. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. П. Панченко, Ж. физ. химии, 29, 51, 1955.
20. Л. Суский, Ж. физ. химии, 30, 1855, 1956.
21. R. Lorenz, R. Winzer, Z. anorgan. u. allgem. Chem., 181, 193, 1929.
22. P. Drossbach, Z. Elektrochem., 40, 606, 1934.
23. G. Grube, P. Hantelman, Z. Elektrochem., 48, 399, 1942.
24. P. Drossbach, Z. Elektrochem., 57, 548, 1953.
25. K. K. Kelley, Bull. Bur. Min., 383, 1935.
26. K. K. Kelley, Bull. Bur. Min., 393, 1936.

STUDIES OF THE CATHODIC PROCESS DURING THE ELECTROLYSIS OF THE PURE MOLTEN CHLORIDES OF CALCIUM, SODIUM AND POTASSIUM

L. Suski (*Krakow*)

Summary

The aim of this study was to test the hypothesis of the formation of subcompounds in molten salts. The subcompounds are formed as the result of reaction between the metal and its molten salt. In the light of this the polarization curves of a ferrous microelectrode immersed in the pure, molten calcium, sodium and potassium chlorides have been studied.

Curves obtained from salts containing no dissolved metal (not subjected to electrolysis before) have been compared with those from salts containing metal dissolved during previous electrolysis.

The emf's of the cells $Cs_{(s)}/CaCl_2/Cl_2$ and $Na_1/NaCl/Cl_2$ have also been measured. The results obtained showed that in molten $CaCl_2$ Ca^+ ions are being formed. This is in agreement with recently published results of experiments with a cryolite bath (7).

From the polarization curves it follows that at this temperature some quantities of sodium are evolved in the gaseous phase.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ПОРОМЕР НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

М. М. Дубинин, А. И. Сарахов и Г. А. Рябиков

За последнее время для исследования структуры высокодисперсных и пористых тел стал широко применяться метод вдавливания ртути [1, 2]. Однако большинство исследователей вынуждены работать на поромерах, в которых минимальным является атмосферное давление (в поромерах с горизонтально расположенным дилатометром) или атмосферное плюс высота столба ртути в дилатометре над адсорбентом (в поромерах с вертикально расположенным дилатометром), т. е. 1,2 ÷ 1,4 *атм*. Следовательно, этот метод позволяет исследовать поры радиусом от 5 μ и меньше, и все поры бо́льшего радиуса, составляющие во многих сорбентах, катализаторах и пористых телах до 50% от общего объема пор, остаются неисследованными, хотя они, как известно, играют существенную роль в таких физико-химических процессах, как сорбция и катализ. Известно, что такие крупные поры играют роль транспортных каналов к более мелким порам и в них могут находиться активные добавки.

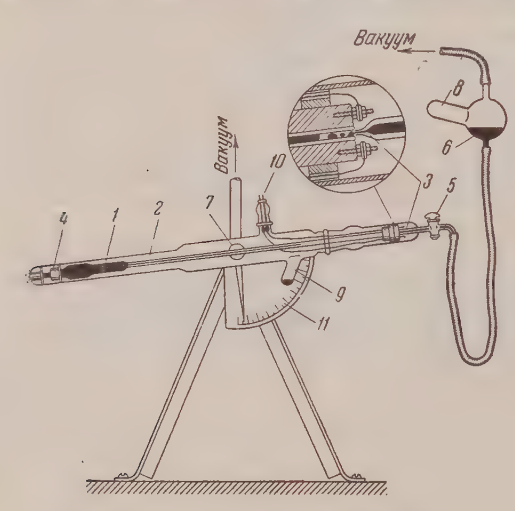


Рис. 1. Поромер низкого давления

В связи с этим С. А. Семеновой [3] был разработан и построен поромер низкого давления, позволяющий производить исследования пористости сорбентов с размерами пор от 100 μ и меньше. Однако этот прибор имеет ряд недостатков, а именно: прибор и работа на нем сложны, для исследования требуется около десяти граммов сорбента и, самое главное, исследование пористости сорбентов на поромерах высокого и низкого давления ведется на различных навесках образца, что иногда приводит к невозможности сопоставления полученных данных вследствие неоднородности сорбента.

Учитывая эти недостатки, нами был построен более простой прибор, который позволяет производить исследование пористости при давлениях от 5 до 1000 *мм* рт. ст., т. е. в диапазоне радиусов от 5 до 100 μ. В основу прибора (рис. 1) положено устройство для заполнения ртутью дилатометров поромера высокого давления, описанное в работах [1, 2], подвергшееся некоторым изменениям. Дилатометр *1* с навеской исследуемого вещества помещается в стеклянный сосуд *2* с пришлифованной головкой. Запаянный конец дилатометра упирается в дно сосуда через железный упор *4*, а в открытый конец капилляра входит на 1—2 *мм* кончик оттянутой трубки *3*, впаянной в головку сосуда. Для компенсации колебаний в длине различных дилатометров упор *4* сделан раздвижным. Трубка *3* через кран *5* и вакуумную резиновую трубку соединяется с напорным резервуаром *6*, содержащим очищенную ртуть. Сосуд *2* укрепляется на шлифе *7*, соединенном с вакуумной установкой. Этот же шлиф позволяет вращать сосуд *2* в вертикальной плоскости.

Некоторому изменению подверглась также конструкция дилатометра. Для упрощения монтажа и создания постоянного натяжения измерительной проволоки дилатометра (платиновая проволока диаметром 25—100 μ) введена пружина из нихромовой проволоки (рис. 2). С этой целью между измерительным капилляром и ампулой для сорбента впаяна промежуточная трубка со стеклянным крючком для закрепления пружины. (Ампула припаивается по линии *а — а* после натягивания проволоки дилатометра.) Для предотвращения всплывания адсорбента в ртути и попадания его в измерительный капилляр ампула отделена от измерительной части стеклянной перегородкой с 5—10-ю отверстиями диаметром 0,2 ÷ 0,5 *мм*. Весь прибор помещен в воздушный

термостат, в котором поддерживается та же температура, при которой термостатируется бомба поромера высокого давления (обычно 25°).

Техника работы с поромером низкого давления состоит в следующем. Дилатометр с исследуемым веществом помещают в сосуд *2* (рис. 1). Измерительную проволоку через впаянные контакты *10* присоединяют к мосту Уитстона, используемому также и для поромера высокого давления. Сосуд *6* опускают вниз и поворачивают так, чтобы вся ртуть из сосуда и резиновой трубки собралась в отростке *8*. Сосуд *2* поворачивают так, чтобы открытый конец дилатометра оказался несколько ниже запаянного, и на левый конец прибора надвигают трубчатую электрическую печь. После этого производят эвакуирование прибора и дилатометра с прогревом исследуемого вещества до 100—450°C в зависимости от природы последнего. Отросток *9* служит для предотвращения попадания ртути в горячую часть прибора во время прогрева сорбента. По достижении вакуума порядка $10^{-4} \div 10^{-5}$ *мм* рт. ст. сосуд *6* поднимают вверх (положение, указанное на рисунке) и после заполнения ртутью соединительных трубок выключают и отодвигают печь и после охлаждения прибора приступают к заполнению дилатометра ртутью. Для этого прибор устанавливают с наклоном 5—10° так, как это показано на рисунке (открытый конец дилатометра несколько выше запаянного) и создают с помощью крана *5* медленный ток ртути. Ртуть по капилляру стекает в ампулу дилатометра и постепенно заполняет последний до требуемого уровня. При этом исследуемое вещество оказывается под давлением столба ртути высотой 30—50 *мм*, в зависимости от угла наклона прибора и длины столба ртути в дилатометре.

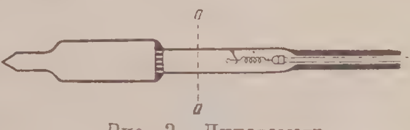


Рис. 2. Дилатометр

Рис. 3. Распределение объема пор по размерам для активного угля с развитыми крупными микропорами

Собственно измерения производят следующим образом. Давление в дилатометре создают вначале поворотом сосуда *2* вплоть до вертикального положения; при этом каждый раз измеряют сопротивление проволоки дилатометра и по углу поворота прибора (для этого служит шкала 11) и по усадке ртути в дилатометре вычисляют давление. После достижения вертикального положения давление повышают впуском в прибор воздуха вплоть до атмосферного. Таким образом производится исследование вдавливания ртути до давления 1 *ата* плюс высота столба ртути в дилатометре. Затем дилатометр осторожно вынимают из прибора, переносят в поромер высокого давления и продолжают исследование обычным образом. При переносе дилатометра из поромера низкого давления в поромер высокого следует проявлять крайнюю осторожность, так как при случайных толчках ртуть может необратимо вдавиться в поры исследуемого вещества и первые две—три точки, полученные на поромере высокого давления, окажутся завышенными.

Существенной особенностью предлагаемого прибора является то, что исследование пористости ведется в широком интервале давлений от 30—50 *мм* рт. ст. и выше в одном и том же дилатометре и с одной и той же навеской исследуемого вещества.

Следует иметь в виду, что объем ртути, вдавленной в сорбент на поромере низкого давления, складывается из объема ртути, проникшей в поры исследуемого вещества и объема ртути, проникающей между частицами исследуемого вещества и частицами и стенками ампулы. В связи с этим для получения «чистой» пористости необходимо проводить специальные опыты на модельных веществах, т. е. веществах с такой же природой поверхности, с таким же размером и формой зерен, что и исследуемое вещество, но непористых. Данные, полученные для вдавливания ртути в зазоры между зернами таких модельных образцов, следует вычитать из полученного суммарного объема. Величина этой поправки, достигающей 80—90% от общего объема вдавленной ртути на поромере низкого давления, уменьшается с ростом давления и для обычных сорбентов с размером зерен 1—3 *мм* становится практически постоянной при давлениях выше 500—600 *мм* рт. ст. В качестве примера исследования пористости высокодисперсных тел методом вдавливания ртути приводим программу, полученную для активного угля с развитой крупной микропористостью (рис. 3). Вертикальной пунктирной линией отмечена граница раздела кривых, полученных на описанном поромере низкого давления и поромере высокого давления типа ПА-4.

В заключение выражаем благодарность В. В. Серпинскому за ценные советы по улучшению конструкции прибора.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
17.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Камакин, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, Москва, 1953, стр. 47.
2. Т. Г. Плаченов, В. А. Александров, Г. М. Белоцерковский, там же, Изд-во АН СССР, Москва, 1953, стр. 59..
3. С. А. Семенова, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, Москва, 1957, стр. (в печати).

A LOW PRESSURE POREMETER

M. M. Dubinin, A. I. Sarakhov **and** ***G. A. Ryabikov*** (*Moscow*)

Summary

A simple low pressure poremeter has been devised that allows measurements of the porosity of sorbents by the mercury pressing in method in the same dilatometer and with the same weight of sorbent specimen as in the high pressure apparatus.

The meter permits determination of the porosity of sorbents with pores from 5 microns and higher on samples of about 1 g.

A detailed description of the apparatus and of the procedure for its application is given.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

ДИСКУССИЯ

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ В. Ю. УРБАХА «СУЩЕСТВУЕТ ЛИ ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ?»

И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис

В. Ю. Урбах может найти ответ на возникший у него вопрос в статьях Камерлинг Оннеса и Кеезома [1]. Они еще в 1907 г. предсказали два своеобразных типа фазовых равновесий и дали подробную теорию этих равновесий. Им же принадлежит и название этого явления, равновесие газ — газ. Авторы неоднократно указывали, что они видят свою заслугу лишь в экспериментальном подтверждении равновесия газ— газ, предсказанного Камерлинг Оннесом и Кеезомом.

Теоретическое рассмотрение картины равновесия газ — газ можно найти не только в оригинальных статьях Камерлинг Оннеса и Кеезома. Оно дано с достаточной полнотой и убедительностью в известной книге ван-дер-Ваальса и Констамма [2]. Поэтому авторы считают, что они могут ограничиться кратким (по возможности) ответом на возникший у В. Ю. Урбаха вопрос. Краткость ответа уместна тем более, что не только сами возражения, выдвинутые В. Ю. Урбахом, но и опровержения этих возражений давно изложены в литературе.

Основной аргумент В. Ю. Урбаха против существования равновесия газ — газ связан с предположением о возможности продолжения кривой равновесия жидкость — газ за критическую точку. Такое предположение впервые высказал Бателли в 1892 г. и уже тогда было ясно, что оно является неправильным. В этом можно убедиться, если прочесть несколько страниц из работы А. Г. Столетова [3].

Известный в настоящее время экспериментальный материал показывает, что при пересечении предполагаемого продолжения кривой равновесия жидкость — пар не происходит ни скачка объемов, ни скачка теплосодержания. Поэтому продолжение кривой, на котором настаивает В. Ю. Урбах, никак не может характеризовать фазовые равновесия первого рода.

Указания В. Ю. Урбаха на то, что:

...« 1) Выше этой кривой можно наблюдать характерный для жидкости полосатый спектр комбинационного рассеяния и

2) кривая зависимости угла рассеяния интенсивности рассеянных рентгеновских лучей имеет максимум, отражающий наличие «ближнего порядка», для давлений ниже кривой KS такого максимума нет..», понятны в свете принципа непрерывности, который не допускает внезапных изменений свойств. Этот же принцип непрерывности, как известно, требует окончания фазовых равновесий в критической точке.

В 1934 г. А. Эйкен [4], поняв, что продолжение кривой равновесия жидкость — газ (если такое продолжение возможно) не может относиться к фазовым равновесиям первого рода, предположил, что оно характеризует фазовые переходы третьего рода. При этом он совершил насилие над экспериментальными фактами, приняв, что вместо максимума на кривых теплоемкости $C_p - P$ и $C_p - T$ существует резкий перелом.

Помимо противоречия с экспериментальными фактами, которые не показывают наличия никаких переломов на этих кривых, опровержением предположения Эйкена является работа Л. Д. Ландау [5] по теории фазовых переходов. В этой работе Л. Д. Ландау показал, что рассуждения о фазовых переходах, высших, чем II рода, являются беспредметными.

В 1954 г. А. Е. Шейндлин [6] допустил, что продолжение кривой фазовых равновесий представляет собой фазовые превращения II рода. Но для этого ему также пришлось совершить насилие над экспериментальными данными и принять, что вместо подъема кривой C_p, резкого вблизи критической точки, наблюдается скачок теплоемкости.

А. М. Розен [7] показал, почему неправильное предположение А. Е. Шейндлина приближенно согласуется с экспериментальным данными. А. М. Розен также показал, что максимумы на кривых $C_p - T$ и $C_p - P$ не совпадают между собой. Поэтому нет возможности однозначно провести продолжение кривой равновесия жидкость — пар.

В нереальности продолжения кривой можно убедиться также, если подумать о том, как эта кривая должна закончиться.

Продолжение кривой проводится по максимумам на кривых $C_p - T$. В этом смысле В. Ю. Урбах говорит: ...«кривая может быть совершенно определенно прослежена экспериментальным путем».

Но при повышении температуры максимум становится все более пологим и, наконец, исчезает. Таким образом исчезает и внешний признак, по которому можно продлить кривую.

Из теории фазовых равновесий известно, что кривая фазовых равновесий не может внезапно оборваться. Она может пересечься с кривой другого фазового равновесия или продолжиться кривой фазовых превращений второго рода. Экспериментальные данные не допускают ни одной из этих возможностей.

Таким образом, нет никаких научных данных, свидетельствующих о том, что продолжение кривой равновесия жидкость — пар за критическую точку соответствует какой-либо физической реальности.

Но если бы даже продолжение кривой за критическую точку являлось равновесием жидкость — газ, то и тогда это обстоятельство не могло бы служить опровержением существования особого равновесия газ — газ.

Дело, конечно, в том, что равновесие газ — газ, критические точки которого изображены кривой $D'K'L$ на рис. 1 или кривой на рис. 2 статьи В. Ю. Урбаха, не имеют никакого отношения к вривой KS на тех же рисунках. Тот факт, что в одной и той же области температур, но при разных давлениях проходят две кривые фазовых равновесий, вовсе не означает, что оба фазовых равновесия принадлежат к одному и тому же типу. Известно, например, что в той области температур, где проходит реальная (а не воображаемая) кривая равновесия жидкость — пар, может проходить кривая равновесия жидкость — жидкость. Тогда, по В. Ю. Урбаху, оба равновесия нужно было бы причислить к одному и тому же типу.

Вопрос о том, как правильнее назвать тип равновесия, предсказанного Камерлинг Оннесом и Кеезомом [1] и экспериментально подтвержденного авторами, обсуждался в литературе задолго до того, как этот вопрос возник у В. Ю. Урбаха. Спор шел о том, назвать ли это равновесие равновесием газ —газ или жидкость — жидкость. Почему спор шел вокруг этих двух равновесий, можно понять, если взглянуть, например, на рис. 121 книги Фогеля [8]. Но никто не ставил вопроса о принадлежности равновесия газ — газ к равновесию жидкость — газ из-за явной несостоятельности такого предположения.

Ван-дер-Ваальс и Констамм [2],— их-то, по-видимому, нельзя заподозрить в незнании теории фазовых равновесий и ее тонких сторон,— приводят доводы, по которым этот тип равновесий является равновесием газ — газ. В заключение они пишут [2]: ...«Отсюда следует, что (как заметили Камерлинг Оннес и Кеезом) в этом случае при строгом соблюдении терминологии придется говорить о равновесии двух газовых фаз. Действительно, нет никакого основания называть жидкостью одну из двух фаз на совершенно замкнутой складке, и поэтому здесь надо было бы говорить о равновесии газ — газ при всех температурах, превышающих критическую температуру второго компонента» ([2] стр. 303). В. Ю. Урбах утверждает также, что поверхностное натяжение является не признаком, а причиной равновесия газ — газ. Вопрос этот не связан с фазово-теоретическим разбором существования равновесия газ — газ, но тем не менее на нем следует остановиться.

Авторы являются приверженцами теории критических явлений, развитой Гиббсом и А. Г. Столетовым. Сила этой теории состоит в том, что, ничего не зная о свойствах критической фазы и предположив только, что она существует, можно по поведению системы в двухфазной области предсказать поведение системы в критической области.

Так, например, Гиббс предсказал, что у однокомпонентного вещества в критической точке $\lim C_p \to \infty$. Это предсказание Гиббса получило экспериментальное подтверждение. Гиббс же предсказал, что химический потенциал компонента двойного раствора в критической фазе не зависит от состава этого раствора. Спустя 30 лет Д. П. Коновалов экспериментально подтвердил это предсказание [9].

Теория Гиббса — Столетова строится без учета влияния поверхностных явлений на фазовые равновесия, и совпадение требований теории с экспериментальными данными должно свидетельствовать о том, что поверхностные явления играют подчиненную роль в термодинамике критических явлений.

К такому же выводу пришли И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова [10] при обсуждении скачков теплоемкости и коэффициента термического расширения при переходе системы из однофазной области в двухфазную. Уравнения, выведенные для скачков этими авторами без учета поверхностных явлений, также согласуются с экспериментальными данными.

Снова приходится делать вывод о второстепенной, подчиненной роли поверхностных явлений в критических явлениях.

Если В. Ю. Урбах утверждает противное, то он должен вместо теории Гиббса — Столетова создать новую теорию, которая позволила бы по картине поверхностных явлений в двухфазной области предсказать термодинамические свойства критической фазы.

Пока этого не сделано, утверждение о решающей роли поверхностных явлений в термодинамике критических явлений лишено научной убедительности и разделяет судьбу другого предположения о возможности продолжения кривой равновесия жидкость — газ за критическую точку.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
11.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kamerlingh Onnes, W. H. Keesom, Proc. Sect. Sci. Roy. Acad., Amsterdam, 9, 786, 1907; 10, 231, 1907.
2. И. Д. ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, часть II, ОНТИ, 1936.
3. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, т. 1, ГИТТЛ, 1939.
4. A. Eucken, Z. techn. Phys., 15, 530, 1934.
5. А. Е. Шейндлин, Теплоэнергетика, № 1, № 11, 1954.
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, 1951.
7. А. М. Розен, Докл. АН СССР, 99, 133, 1954.
8. A. Vogel, Die Heterogenen Gleichgewichte, Leipzig, 1937.
9. Д. П. Коновалов, Ann. d. Phys., 4, 10, 360, 1903; ЖРФ-ХО, ч. хим., 16, 11, 1884.
10. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1087, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ CH_2- И CH_3-ГРУПП В УГЛЕВОДОРОДАХ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ

Е. И. Покровский

В настоящее время разработана методика анализа соотношения числа CH_3-групп к числу CH_2-групп [1—4], позволяющая определять одну CH_3-группу на 15—200 групп CH_2. Предложенные методики страдают рядом недостатков, к основным из которых следует отнести то, что анализ производится в растворе, обычно в CCl_4, в котором некоторые вещества плохо растворяются (например полиэтилен), и при анализе по полосам поглощения 891, 1378 и 2957 *см*$^{-1}$ не учитывается положение соседних полос поглощения CH_2-групп или двойных связей C=C. В методике, предложенной Л. И. Тарутиной [4] для обертонной области спектра, анализ производится путем учета очень слабой асимметрии полосы поглощения CH_2-групп за счет наложения на нее двух полос поглощения CH_3-групп.

В данной работе описывается методика количественного определения как числа CH_3- и CH_2-групп в растворе и жидком состоянии, так и их соотношения (CH_3/CH_2) в пленках.

Спектры поглощения снимались по точкам на спектрометре ИКС-11 с призмой LiF. Толщина кювет для жидкостей несколько микрон, а для растворов 0,0411 *см*. Концентрация исследуемых образцов в CCl_4 0,01—0,02 *моль/л*.

Для анализа были использованы полосы поглощения CH_2-групп у 2924 *см*$^{-1}$ и CH_3-групп у 2957 *см*$^{-1}$. В качестве эталонного вещества был использован *н*-гексадекан (рис. 1). Так как эти полосы поглощения взаимно перекрываются, то это перекрытие было тщательно учтено [5]. Сначала был построен контур полосы поглощения CH_2-групп у 2924 *см*$^{-1}$ по дисперсионной формуле для коэффициента поглощения k по его величине в максимуме $k_{\text{макс}}^{(CH_2)}$ и полуширине $\Delta\nu_{1/2}$ (рис. 2). По разности между вычисленными и наблюдавшимися k был определен контур полосы поглощения CH_3-групп с $k_{\text{макс}}^{(CH_3)}$ у 2957 *см*$^{-1}$. После этого, путем учета перекрытия полос поглощения, было исправлено значение $k_{\text{макс}}^{(CH_2)}$ полосы поглощения CH_2-групп и вновь, по дисперсионной формуле, построен контур полосы поглощения CH_2-групп. Следует отметить, что контур поглощения CH_3-групп, после более точного определения контура полосы поглощения CH_3-групп, не изменился. Контуры полос поглощения CH_3- и CH_2-групп и их наложение друг на друга представлены на рис. 3. Для растворов в CCl_4 и жидкого состояния для анализа были использованы следующие значения k в *л·моль*$^{-1}$ *см*$^{-1}$:

Группа	2924 *см*$^{-1}$	2957 *см*$^{-1}$
CH_2	154	25,7
CH_3	21,3	232

Отношение $k_{\text{макс}}^{(CH_2)}$ CH_2-групп к $k_{\text{макс}}^{(CH_3)}$ CH_3-групп равно $0,66 \pm 0,01$. Количество CH_2- и CH_3-групп определялось путем измерения оптической плотности $D = \ln \frac{I_0}{I} = kcd$ у 2924 и 2957 *см*$^{-3}$ и сводилось к решению системы из двух уравнений с двумя неизвестными.

После того как в ряде растворов полимеров (полиэтилен, полипропилен) было определено содержание CH_3- и CH_2-групп, были сняты спектры поглощения пленок этих же самых веществ или, для низкомолекулярных образцов и эталонного *н*-гексадекана, слоя толщиной в несколько μ. По измеренным значениям оптических плотностей D и определенным в растворах концентрациям c было найдено, что соотношение $k_{\text{макс}}^{(CH_2)}/k_{\text{макс}}^{2(CH_3)}$, так же как и в растворах, составляет $0,66 \pm 0,01$. Абсолютное опреде-

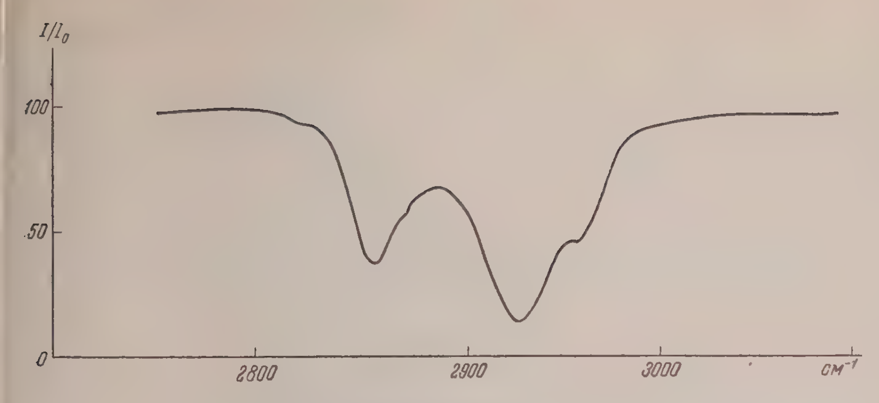


Рис. 1. Спектр жидкого н-гексадекана

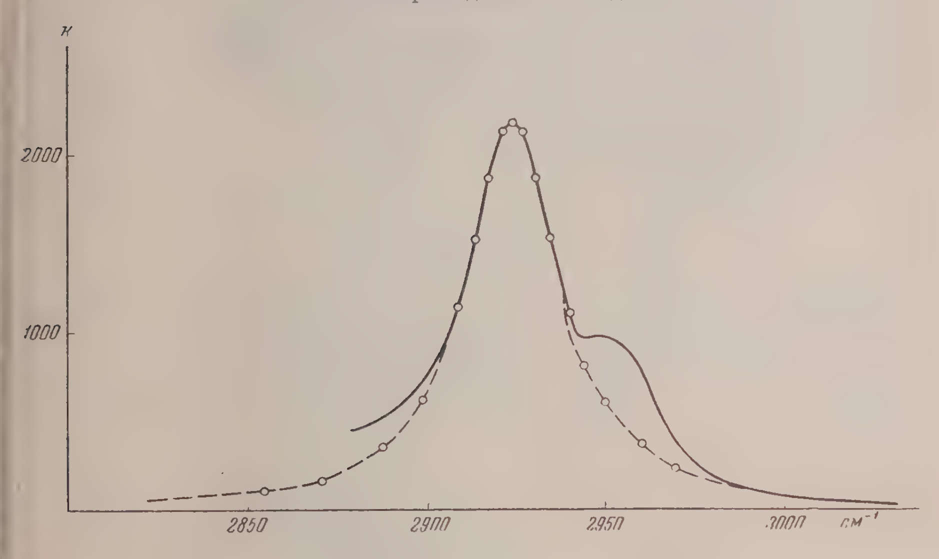


Рис. 2. Зависимость k от ν н-гексадекана

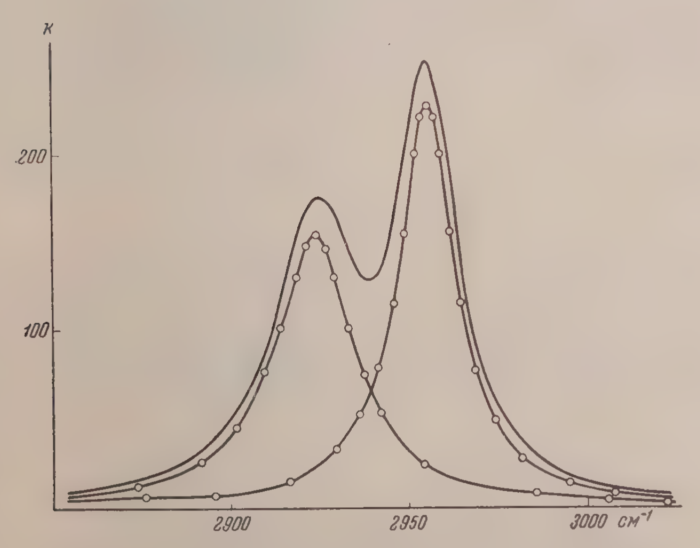


Рис. 3. Перекрытие полос поглощения CH_2- и CH_3-групп

ление $k_{макс}$ в жидкостях сильно затруднено из-за ничтожной толщины слоя, а в пленках практически невозможно ввиду трудностей определения толщины d. Разработанная методика была использована для исследования разветвленности различных образцов полиэтилена и определения числа CH_3- и CH_2-групп или их соотношения (CH_3/CH_2) в полиизобутилене, полипропилене и сополимерах этилена с изобутиленом. В исследованном образце полиизобутилена было найдено, что концентрация CH_2-групп составляла 0,079 *моль/л*, CH_3—0,139 *моль/л* и число CH_3-групп на одну CH_2-группу 1,76. Взятая навеска была 0,213 *моль/л*, что хорошо соответствует полученному результату 0,139 + 0,079 = 0,218 *моль/л*. В полипропилене при концентрации 0,362 *моль/л* было найдено, что концентрация CH_3-групп, так же как и CH_2-групп, составляла 0,177 *моль/л*, т. е. суммарная концентрация 0,177 + 0,177 = 0,354 *моль/л* и практически совпадала со взятой концентрацией. Для различных сополимеров, полученных путем сополимеризации изобутилена с этиленом, взятых при различных концентрациях, соотношение CH_3/CH_2-групп составляло 132, 100, 80, 31 и 21%. Воспроизводимость результатов анализа при исследовании образцов как в растворе и в жидкостях, так и в пленках составляла 1—2%. Контрольные опыты, проведенные для *н*-тетрадекана, показали, что соотношение числа CH_3/CH_2-групп, определенное спектроскопически, составляет 1/5,9 (фактически 1/6,0), т. е. точность анализа была 1,5%. Считаю своим долгом поблагодарить Б. А. Кренцеля за предоставленные для исследования образцы полипропилена и сополимеров изобутилена с этиленом и Н. П. Николаева за образцы полипропилена и полиизобутилена.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
6.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis., Disc. Faraday. Soc., № 9, 235, 1950.
2. F. M. Rugg, J. J. Smith, L. H. Wartman, J. Polymer Sci., 11, 1, 1953.
3. E. Boullo, C. Mussa, Gazz. Chim. ital., 84, 152, 1954.
4. Л. И. Тарутина, Ж. физ. химии, 29, 975, 1955.
5. Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 95, 301, 1954.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ В СПЛАВАХ ВИСМУТА С ПЛАТИНОЙ

Н. Н. Журавлев

Для выделения кристаллов интерметаллического соединения Bi_2Pt из гетерогенного сплава, состоящего из кристаллов Bi_2Pt и висмута, использовалась различная химическая устойчивость этих фаз в электролите. Электролитом служила разбавленная азотная кислота. При повышенных концентрациях электролита наблюдалось растворение не только кристаллов висмута, но и висмута из соединения. Обогащение платиной кристаллов Bi_2Pt при их выделении из сплава наблюдалось еще Ресслером [1]. Увеличение концентрации кислоты или повышение температуры позволяют растворить почти весь висмут из этого соединения. В осадке остается высокодисперсная платина.

Нами из сплава выделялись кристаллы β Bi_2Pt, которые кристаллизуются в гексагональной сингонии в виде тонких пластин, обладающих идеальным оптическим отражением. После растворения висмута из соединения дисперсная платина остается в осадке в виде тонких матовых изогнутых пластин. С такого осадка на излучении K_α-Cu в камере РКУ-114 была получена порошковая рентгенограмма, на которой имелось несколько сильно размытых линий. Расчет и индицирование показывают совпадение с рентгенограммой платины. По эффекту расширения линий на порошковой рентгенограмме приближенно определены размеры кристаллов платины, которые равны 75—90 Å. Дисперсность измерялась для линии [111]. Величина кристаллов платины такого же порядка, как и никелевого скелетного катализатора, полученного избирательным растворением из соединения Ni_2Al_3 [2,3]. При избирательном растворении висмута из соединения Bi_2Pt происходит разрушение решетки интерметаллического соединения, и при полном удалении атомов висмута атомы платины перестраиваются в кубическую решетку платины. Это отмечено в работах Л. М. Кефели [4, 5] на ряде сплавов Ni-Al, Cu-Zn, Mg-Al для интерметаллических соединений и для твердых растворов, причем для некоторых случаев при избирательном растворении наблюдалось образование промежуточных фаз.

Следует отметить, что избирательным растворением висмута из Bi_2Pt может быть получен платиновый скелетный катализатор.

При выделении монокристаллов интерметаллических соединений из двухфазного сплава путем растворения одной из фаз следует обращать внимание на возможную избирательную растворимость. При наличии последней можно получить поверхностный слой соединения, обедненный одной из составляющих, а это может привести к трудностям при рентгеноструктурном исследовании или к ошибочным результатам.

Пользуюсь случаем выразить благодарность проф. Г. С. Жданову за ценные советы и указания при выполнении настоящей работы.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 27.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Roessler, Z. anorg. allg. Chem. Bd. 9, s. 68/69, 1895.
2. Л. М. Кефели и Н. Г. Севастьянов, Докл. АН СССР, 83, 866, 1952.
3. Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, Докл. АН СССР, 84, 285, 1952.
4. Л. М. Кефели, Докл. АН СССР, 105, 1010, 1955.
5. Л. М. Кефели, Автореферат докторской диссертации «Исследование структурных превращений интерметаллических соединений и твердых растворов при избирательном растворении в электролитах», Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

О ВЛИЯНИИ ФЛУКТУАЦИЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ

М. И. Шахпаронов

В статье, носящей характер предварительного сообщения, мы приведем некоторые соображения по вопросу о влиянии флуктуаций на диэлектрическую проницаемость однородных систем (газов, жидкостей, растворов и т. п.).

Флуктуации, обусловленные тепловым движением, как известно, можно представить в виде суперпозиции гармонических колебаний соответствующего параметра [1]. Если в однородной среде в трех взаимно перпендикулярных направлениях пробегают гармонические тепловые возмущения, то в этой среде имеют место периодические изменения локальной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*_л$. Отклонения в элементе объема V локальной диэлектричаской проницаемости от среднего значения ε' изменяют макроскопическую диэлектрическую проницаемость ε^* системы.

Математическая трактовка этого случая аналогична трактовке дисперсной системы, состоящей из двух диэлектриков ε_A и ε_B с объемным коэффициентом заполнения равным $^1/_2$. Следовательно [2],

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - \frac{1}{3\varepsilon'}(\Delta\varepsilon)^2 + \ldots, \tag{1}$$

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon^*_л - \varepsilon'$.

Усредняя по всем возможным тепловым возмущениям получим:

$$\overline{\varepsilon^*} = \varepsilon = \varepsilon' - \frac{1}{3\varepsilon'}\overline{(\Delta\varepsilon)^2}. \tag{2}$$

Здесь ε — средняя макроскопическая диэлектрическая проницаемость среды, определяемая экспериментально. ε' — макроскопическая диэлектрическая проницаемость среды в отсутствие возмущений; ε' может быть вычислена, например, при помощи уравнений, выведенных Онзагером [3]. В растворах $\varepsilon' \approx \sum \varphi_i\varepsilon_i$, $\overline{(\Delta\varepsilon)^2}$ — средний квадрат флуктуаций диэлектрической проницаемости φ_i — объемные доли.

Если ограничиться учетом флуктуаций плотности и концентрации, то, согласно [4] имеем

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \frac{kT\varkappa}{V}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\rho}\right)^2_{T,C} + \frac{1}{NV\rho_0}\sum_{i,k=1}^{\nu} C_iC_k\frac{|B|_{ik}}{|B|}\left(\frac{\partial\varepsilon'}{\partial C_i}\right)_{T,P,C_j}\left(\frac{\partial\varepsilon'}{\partial C_k}\right)_{T,P,C_j}. \tag{3}$$

Для двухкомпонентного раствора из (2) и (3) следует:

$$(\varepsilon' - \varepsilon) = \frac{kT\varkappa}{3\varepsilon' V}\left(\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\rho}\rho\right)^2_{T,x} + \frac{kTx_1^2}{3\varepsilon' N_1}\frac{(\partial\varepsilon'/\partial x_2)^2_{T,P}}{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P}}. \tag{4}$$

где $\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$; x_1 и x_2 — концентрации компонентов 1 и 2 в молярных дробях, μ_2— химический потенциал компонента 2. Первый член в правой части формулы (4) учитывает влияние флуктуаций плотности, а второй член учитывает влияние флуктуаций концентрации. Из формулы (4) следует, что диэлектрическая проницаемость жидкостей вблизи критической точки, где $(\partial V/\partial p)_{T,C}$ велико, должна заметно уменьшаться. Еще более значительное снижение диэлектрической проницаемости следует ожидать вблизи области критического расслаивания в растворах, содержащих полярные и неполярные компоненты. В этом случае $\partial\mu_2/\partial x_2$ мало, а $\partial\varepsilon/\partial x_2$ может сохранять относительно большие значения.

Таким образом, флуктуации концентрации вызывают отрицательные отклонения ε от аддитивности. Можно полагать, что отрицательные отклонения ε от аддитивности, наблюдающиеся в растворах полярных веществ в неполярных растворителях, обусловлены в значительной мере влиянием флуктуаций концентрации. Этот вывод согла-

уется с результатами исследования релеевского рассеяния света такими растворами [5, 6].

Формула (4) теряет силу в критической области, где необходим учет следующих членов ряда (1) или же иной способ расчета. Тем не менее, ввиду указанного влияния флуктуаций на макроскопическую диэлектрическую проницаемость, представляется маловероятным вывод о существовании в критической области максимумов диэлектрической проницаемости.

В известной мере аналогичные выводы могут быть проведены для магнитной проницаемости и проводимости однородных систем.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила 22.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Einstein, Ann. phys., **33**, 1275, 1910.
2. W. F. Brown, J. Chem. Phys., **23**, 1514, 1955.
3. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.
4. J. G. Kirkwood, R. J. Goldberg, J. Chem. phys., **18**, 54, 1950.
5. А. А. Брандт и М. И. Шахпаронов, Вестн. Моск. ун-та, № 9, 45, 1954.
6. М. И. Шахпаронов, Ж. неорган. химии, **1**, 1194, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 6

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ

Г. К. Потапов и А. Т. Санжаровский

Внутренние напряжения являются одной из основных характеристик, определяющих качество гальванического покрытия. Для практики весьма важно знать величину, знак внутренних напряжений в осадке.

В настоящее время наиболее распространенным методом определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях является метод гибкого катода [4].

Для определения напряжений этим методом в процессе электролиза замеряется отклонение нижнего конца катодной пластинки при осаждении металла с одной ее стороны.

Величина напряжений подсчитывается по формуле, предложенной Стони:

$$\sigma = \frac{1}{3} E \frac{t^2 h}{\Delta t l^2}, \qquad (1)$$

где σ — внутренние напряжения, *кг/см*²; *E* — модуль нормальной упругости подкладки, *кг/см*²; *t* — толщина катодной пластины, *см*; *h* — отклонение нижнего конца катода, *см*; *l* — длина рабочей части катода, *см*; Δt — толщина осадка, *см*.

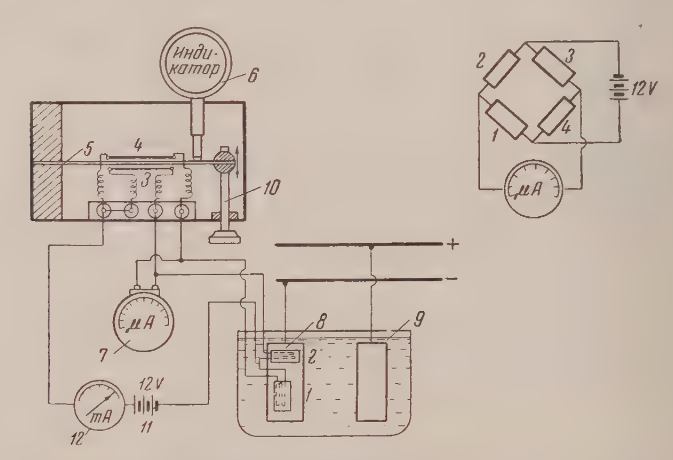


Рис. 1. Схема установки для электрического метода определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях: *1* — рабочий датчик; *2* — датчик температурной компенсации; *3* и *4* — датчики балансировки моста; *5* — балансировочная балочка; *6* — индикатор; *7* — гальванометр; *8* — катодная пластина; *9* — ванна электролитическая; *10* — регулирующий винт; *11* — аккумулятор; *12* — милливольтметр

Для более точных определений отклонение конца катодной пластины иногда замеряется при помощи микроскопа. При этом методе определения требуется специальная электролитическая ячейка, электролит должен быть прозрачным, иметь малое газовыделение на катоде и температуру 20—25° С.

Формула (1) справедлива при условии, что Δt весьма мало по отношению к t, а h к l. Толщина катодной пластины берется 100—200 μ, а поэтому внутренние напряжения в осадке толщиной больше 10—15 μ замерять не представляется возможным.

Предлагаемый нами метод определения внутренних напряжений в гальванических покрытиях позволяет определить величину и знак внутренних напряжений с

высокой степенью точностей в любых ваннах по размеру, в горячих и холодных, прозрачных и непрозрачных электролитах.

Устройство прибора. Предлагаемая схема (рис. 1) представляет следующее: четыре проволочных датчика сопротивления собраны в мостовую схему (правый верхний угол рисунка).

Проволочный датчик сопротивления представляет собой проволочку диаметром 25—30 μ, изготовленную чаще всего из константана и прикрепленную к полоске тонкой бумаги плоскими петлями. К концам проволочного датчика прикрепляются проводники измерительной аппаратуры.

Датчик наклеивается на исследуемую поверхность. Деформация поверхности передается проволочке датчика и вызывает изменение его омического сопротивления. Эти изменения и служат мерой деформации катодной пластины. Более подробно об устрой-

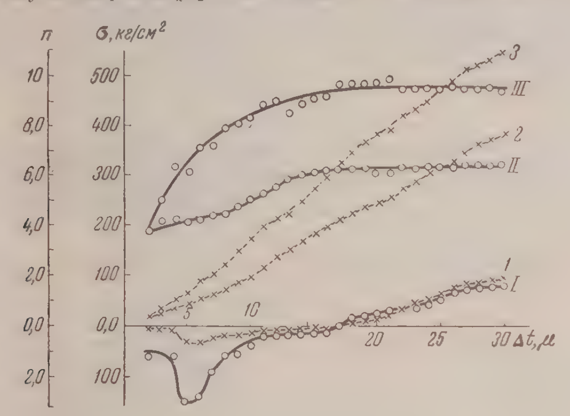


Рис. 2. Кривые изменения внутренних напряжений от толщины осадка марганца, *I* — ванна: $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ — 175 *г/л*, $(NH_4)_2SO_4$ — 100 *г/л*, SO_2 — 0,3 *г/л*, $t = 20°$ C, pH=3,0, $D_k = 25$ А / *дм*²; *II* — ванна: $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ — 175 *г/л*, $(NH_4)_2SO_4$ — 100 *г/л*, SO_2 — 0,3 *гл*, $t = 20°$ C, pH = 4,2, $D_k = 25$ А / *дм*²; *III* — ванна: $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ — 175 *г/л*, $(NH_4)_2SO_4$—100 *г/л*, $t = 20°$ C, pH = 4.2, $D_k = 25$ А / *дм*². *1*, *2* и *3* — кривые токов в измерительной диагонали моста; *n* — число делений шкалы гальванометра

стве и применении датчиков сопротивления см. в [1—3]. Датчик *1* — рабочий — наклеивается на катодную пластину *8* в плоскости ее деформации. Датчик *2* является температурным компенсатором и наклеивается на катодную пластину перпендикулярно датчику *1*, чтобы он не деформировался, или лучше датчик *2* наклеить на отдельную пластину того же материала, что и катод, и опустить ее в электролит.

Датчики *3* и *4* наклеиваются на балочку *5*, укрепленную в специальном корпусе для балансировки моста. Мост питается от 6- или 12 вольтовой аккумуляторной батареи *11*.

Ток питания определяется миллиамперметром *12*. Катодная пластина со стороны наклеенных датчиков изолируется и завешивается в электролитическую ванну. Осаждающийся металл, вследствие наличия в нем внутренних напряжений, вызывает изгиб пластины. Датчик *1*, воспринимая деформации катодной пластины, изменяет свое омическое сопротивление; последнее вызывает разбаланс моста. Ток разбаланса определяется гальванометром *7* или может записываться при помощи шлейфового осциллографа. По току в измерительной диагонали определяется относительное изменение сопротивления датчика *1* $\Delta R/R$.

Рассмотрим уравнение тока в измерительной диагонали моста: [7]

$$I_{г} = I_{п.м.} \frac{R_1R_4 - R_2R_3}{R_г (R_1 + R_2 + R_3 + R_4)(R_1 + R_3)(R_2 + R_4)}, \quad (2)$$

где I_2 — ток в диагонали; $I_{п.м}$ — ток питания моста, $R_г$ — сопротивление гальванометра; R_1 — в результате деформации датчика изменяется на ΔR. Учитывая, что в данном случае $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R$ и пренебрегая ΔR в знаменателе, как величиной весьма малой по отношению к R, найдем, что

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4I_{г}(R_2 + R)}{I_{п.м}R}. \quad (3)$$

Проволочные датчики сопротивления характеризуются коэффициентом тензочувствительности

$$K = \frac{\Delta R / R}{\Delta l / l}, \qquad (4)$$

где $\Delta l / l = \varepsilon$ — относительное удлинение катодной пластины на поверхности. Из уравнений (3) и (4) найдем

$$\varepsilon = \frac{4I_{\text{г}}(R_2 + R)}{KI_{\text{п. м.}} R}. \qquad (5)$$

Зная ε, определим напряжение в осадке. Имеем случай чистого изгиба пластины [5, 6]. Если использовать уравнение:

$$\rho = \frac{EI_{\text{и}}}{M}, \qquad (6)$$

где ρ — радиус кривизны пластины, $I_{\text{и}}$ — момент инерции относительно нейтральной оси; M — изгибающий момент, и сделать соответствующие преобразования, то найдем, что напряжение в осадке

$$\sigma = \frac{1}{3} E \frac{t}{\Delta t} \varepsilon. \qquad (7)$$

Если в уравнение (7) подставить значение ε из уравнения (5), то получим основную расчетную формулу

$$\sigma = \frac{4}{3K} E \frac{t}{\Delta t} \frac{I_{\text{г}}(R_2 + R)}{I_{\text{п. м.}} R}. \qquad (8)$$

Для конкретной схемы все величины, кроме $I_{\text{г}}$ и Δt, будут постоянными, поэтому формулу (8) можно представить в виде

$$\sigma = A \frac{I_{\text{г}}}{\Delta t}. \qquad (9)$$

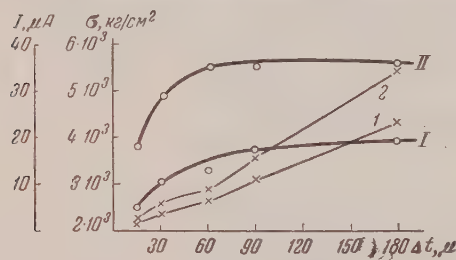


Рис. 3. Кривые изменения внутренних напряжений от толщины осадка Ni-P (никель-фосфор): I — ванна: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — 200 *г/л*, $NiCl_2 \cdot H_2O$ — 50 *г/л*; H_3PO_4 — 50 *г/л*, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O \cdot 6$ *г/л*, $T = 75°C$, pH = 1,5, $D_k = 22$ А / *дм*²; II — ванна: то же, только $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ — 9 *г/л*. 1—2 — кривые токов в измерительной диагонали моста

Предлагаемая схема была применена для определения внутренних напряжений в марганцевых гальванических покрытиях и в осадках сплава никель-фосфор.

Характеристика применявшихся схем

Параметры	При определении σ в осадках	
	марганца	никель-фосфор
Сопротивление датчиков	202,9 Ω	200 Ω
Толщина катодной пластины	0,2 *мм*	0,6 *мм*
Гальванометр: сопротивление	169 Ω	148 Ω
цена деления	$7{,}4 \cdot 10^{-8}$ A	$0{,}46 \cdot 10^{-6}$ A
Ток питания моста	30 mA	48 mA
Коэффициент тензочувствительности датчиков	2	2
E катодной пластины	$2 \cdot 10^6$ *кг/см*²	$2 \cdot 10^6$ *кг/см*²

Результаты опытов приведены в виде графиков на рис. 2 и 3.

Институт механизации электрификации
Москва

Поступила
29. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Раевский, Методы экспериментального исследования механических параметров машин, Изд-во АН СССР, 1952.
2. Н. И. Пригоровский и др., Проволочные датчики, сб. «Измерение напряжений и усилий в деталях машин», под редакцией Н. И. Пригоровского, машгиз, 1955.
3. А. М. Туричин, Электрические измерения неэлектрических величин, Госэнергоиздат, М., 1954.
4. А. М. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, М.,1955.
5. Н. М. Беляев, Сопротивление материалов, Гостехиздат, М., 1954.
6. С. П. Тимошенко, Пластинки и оболочки, Гостехиздат, 1948.
7. К. Б. Карандеев, Мостовые методы измерения, Гостехиздат, УССР, 1953.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ОКИСЛАХ

Ю. П. Никитин, О. А. Есин и Е. С. Воронцов

Определение коэффициентов диффузии в жидкостях, особенно при высоких температурах, сильно затруднено конвекционным переносом. Для получения надежных данных необходимо применение нескольких независимых методов, основывающихся на принципиально различных закономерностях. Большое значение коэффициентов диффузии в расплавленных окислах для металлургии, силикатной промышленности и геохимии побудило нас проверить измерения двумя способами — при помощи радиоактивных индикаторов [1] и путем поляризации электродов переменным током [2, 3].

На поверхность расплава CaO-Al_2O_3-SiO_2, находящегося в узком канале из окиси алюминия при 1500° С, наносился непостоянный источник диффузии, меченный изотопом Fe^{59}. По прошествии определенного времени, при котором изотоп не достигал дна канала, опыт прекращался. Установившийся градиент концентрации определялся измерением интенсивности излучения в ряде точек. Для расчета коэффициента диффузии D использовалось уравнение

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t \ln c_1/c_2}, \tag{1}$$

в котором t — время опыта, а c_1 и c_2 — концентрации изотопа на расстояниях x_1 и x_2 от зеркала расплава.

Наряду с этим в шлаках той же системы изучалась поляризация переменным током различных частот ω жидких электродов из ферросплавов. При этом определялись так называемые омическое и емкостное сопротивления электродов [2].

Первое складывается из сопротивления электролита $R_{эл}$, сопротивления реакции $R_{реакц}$ и сопротивления диффузии $R_{диф}$. Откладывая по оси ординат общее омическое сопротивление электрода, а по оси абсцисс — $\omega^{-1/2}$, можно графически найти $R_{диф}$, так как только оно зависит от частоты применяемого тока ω [2]. Величина $R_{диф}$ связана с коэффициентом диффузии D и концентрацией потенциалопределяющих ионов c в электролите соотношением:

$$R_{диф} = \frac{RT}{n^2F^2}\frac{1}{c}\sqrt{\frac{2}{D\omega}}. \tag{2}$$

В нем R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, F — константа Фарадея, а n — заряд иона. При помощи уравнения (2) рассчитывались значения D для ионов железа. Результаты, полученные обоими методами, представлены в таблице.

Величины коэффициентов диффузии ионов железа в расплавах CaO-Al_2O_3-SiO_2, определенные двумя методами

Состав шлака	t, °С	D, см² сек⁻¹: определенный при помощи изотопов	D, см² сек⁻¹: по $R_{диф}$
30% CaO, 15% Al_2O_3 54% SiO_2, 0,6—0,8% FeO	1500		$2{,}4$—$3{,}1 \cdot 10^{-6}$
43% CaO, 21% Al_2O_3 35% SiO_2 и примеси	1500	$2{,}1$—$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	

Близость полученных величин говорит о том, что оба применяющихся метода в выбранных условиях дают достаточно надежное значение коэффициента диффузии.

Уральский Политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
6.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Куликов и И. А. Попов, Применение радиоактивных изотопов в металлургии, Металлургиздат, Москва, 1956, стр. 141.
2. Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 22, 683, 1948.
3. Б. В. Эршлер и К. И. Розенталь, Труды совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, Москва, 1953, стр. 446—450.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

ПОПЫТКА ОЦЕНКИ ПЕРВОЙ КОНСТАНТЫ ГИДРОЛИЗА ДЛЯ ИОНА Pa(V)

В. А. Михайлов

Первую константу гидролиза многовалентных катионов K_h^* обычно связывают с величиной ионного потенциала z / r_i. Однако при применении кристаллохимических ионных радиусов r_i единой зависимости pK_h от ионного потенциала не наблюдается (рис. 1). Скорее можно считать, что для каждого значения z точки укладываются на отдельные отрезки прямых.

А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский [1] ввели систему радиусов катионов в водном растворе r_{aq}, превышающих кристаллохимические радиусы по

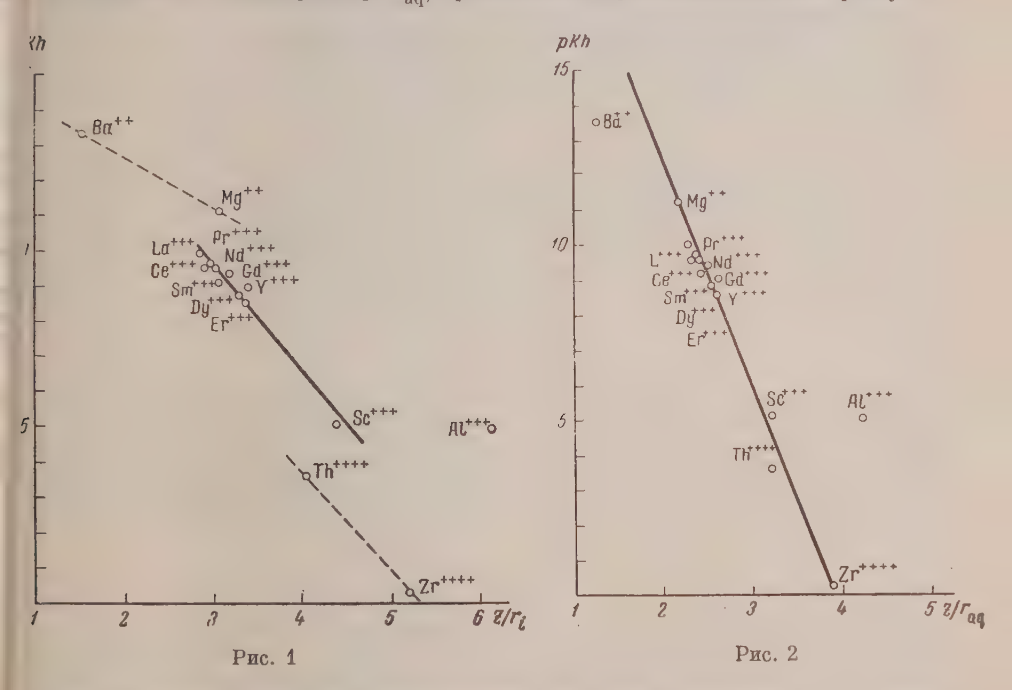


Рис. 1

Рис. 2

Гольдшмидту на 0,28Å. Ими было показано, что ионный потенциал z / r_{aq} является простой и достаточно универсальной электростатической характеристикой гидратированных ионов. Косвенным подтверждением правильности этой системы радиусов ионов в водном растворе является совпадение вычисленных с их помощью значений энергии гидратации катионов, с электронной оболочкой благородного газа с экспериментальными [2].

Поскольку кристаллохимический радиус иона Pa(V) по Гольдшмидту неизвестен, нами использовались кристаллохимические радиусы по Захариазену, взятые, как и экспериментальные значения pK_h, из [3] (стр. 257, 627). Для перехода к r_{aq} кристаллохимические радиусы по Захариазену необходимо увеличить на 0,26Å. Как видно из рис. 2, при применении полученных таким образом радиусов ионов в водном растворе все имеющиеся значения pK_h для ионов с конфигурацией инертного газа (за исключением Ba^{2+} и Al^{3+} *) с погрешностью, не превышающей одной единицы pK_h, уклады-

* Алюминий, по-видимому, даже при малых концентрациях образует в водном растворе многоядерные ионы типа $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ [4].

ваются на одну прямую, описываемую уравнением

$$pK_h = 25,0 - 6,4 \frac{z}{r_{aq}}$$

(коэффициенты найдены методом наименьших квадратов).

Радиус иона Pa(V) по Захариазену равен 0,90Å ($r_{aq} = 1,16$Å). Расчет по приведенному выше уравнению дает для первой константы гидролиза $pK_h = -3 \pm 1$, т. е. $K_h = 10^{3 \pm 1}$. Такое высокое значение константы гидролиза хорошо согласуется с имеющимися качественными данными о гидролизе ионов Pa(V).

Необходимо отметить, что кристаллохимические радиусы по Захариазену незначительно отличаются от радиусов по Гольдшмидту и при применении последних также имеет место единая линейная зависимость pK_h от z/r_{aq}.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, С. М. Дракин и Б. М. Якушевский, Ж. физ. химии, 27, 433, 1953.
2. В. А. Михайлов и С. И. Дракин, Ж. физ. химии, 29, 2133, 1955.
3. Актиниды, Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца, ИИЛ, М., 1955.
4. G. Biedermann, Recueil trav. chim., 75, 716, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

О ВЛИЯНИИ ЕМКОСТИ СУЛЬФОСТИРОЛЬНЫХ КАТИОНОВ НА ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Е. П. Чернева, А. Б. Пашков, С. Р. Барабанов и Н. Н. Туницкий

Вопрос о влиянии емкости ионитов на их селективность в достаточной степени не изучен. В статье Баумана (см. [1]) указывается, что простые теоретические соображения заставляют предполагать, что избирательность поглощения двухвалентных ионов, по сравнению с одновалентными, должна возрастать с увеличением обменной емкости ионита. Это предположение, однако, не было проверено. В работе [2] были изучены коэффициенты селективности для обмена ряда ионов на NH_4^+ на растворимых полистиролсульфокислотах и полиакриловых смолах с различными емкостями. В работе Бойда [3] изучены селективности в зависимости от степени десульфирования катионита дауекс-50. При этом было найдено, что при увеличении степени десульфирования селективность смолы к натрию падает, а к серебру растет. Однако десульфирование могло приводить не только к изменению структуры, но и к изменению химического состава катионита.

Учитывая недостатки метода десульфирования для изучения селективности, нами были синтезированы сильнокислотные сульфостирольные катиониты с различным содержанием сульфогрупп и межцепных связей по методу прямого сульфирования, разработанного под руководством одного из авторов данной работы. На образцах с разной емкостью были изучены равновесия Na — H, Rb — H и Ca — H. Во всех случаях использовались 0,1 *N* растворы. Селективность обмена характеризовалась нами коэффициентом селективности k, определяемым соотношением

$$k = \frac{N_{\text{M}}}{n_{\text{M}}} \frac{n_{\text{H}}}{N_{\text{H}}}, \qquad (1)$$

где N и n — эквивалентные доли ионов в смоле и соответственно в растворе, индекс H указывает на водородные ионы, M—на ионы металлов (Na, Rb и Ca). Для обмена между одновалентными ионами, как известно, k постоянно, если допустить, что отношения коэффициентов активности ионов в смоле и растворе являются константами [4]. В действительности из-за неточности этого предположения k несколько зависит от состава смолы или раствора. Обмен ионов разной валентности, например Ca и H, описывается уравнением [1, 4]:

$$k = \frac{N_{\text{Ca}}^{1/2}}{n_{\text{Ca}}^{1/2}} \frac{n_{\text{H}}}{N_{\text{H}}} \sqrt{\frac{c_{\text{p}}}{c_{\text{c}}}}, \qquad (2)$$

где k постоянно, если допустима замена активностей на концентрации, c_{p} — общая концентрация раствора, c_{c} — концентрация сульфогрупп в ионите. Исследование равновесия Na — H с двумя образцами смол с приблизительным содержанием дивинилбензола около 9% и емкостью первого образца, равной 1,34 *мг-экв/г* и второго 4,87 *мг-экв/г*, показало, что коэффициенты селективности k, вычисленные по уравнению (1), практически не зависят от состава смолы или раствора. Величина k близка к единице, при этом для смолы с малой емкостью k несколько ниже (приблизительно на 20%), чем для смолы с высокой емкостью. Исследование равновесия Rb — H на тех же смолах показало, что в области от 62% до 80% Rb для смолы с емкостью 4,87 *мг-экв/г* среднее значение $k \approx 2{,}5$, для смолы с емкостью 1,34 *мг-экв/г* $k \approx 2{,}1$, т. е. несколько ниже. Представляется поэтому вероятным, что селективность смол с малой емкостью для Rb, так же как и для Na, несколько ниже, чем для высокоемких смол.

Значение k, вычисленное для обмена Ca — H, оказывается значительно больше и сильно возрастает с понижением содержания Ca в смоле. Однако в этом случае ионообменное равновесие в действительности описывается уравнением (2), которое указывает на влияние емкости на селективность. При исследовании равновесия Ca — H на смолах, содержащих приблизительно 2% дивинилбензола, было найдено среднее значение $k\sqrt{\frac{c_{\text{c}}}{c_{\text{p}}}} = 4$ для смолы с емкостью 1,98 *мг-экв/г* и $k\sqrt{\frac{c_{\text{c}}}{c_{\text{p}}}} = 8$ для смолы с емкостью, равной 4,94 *мг-экв/г* (для эквивалентной доли Ca от 0,80 до 0,95). Таким обра-

зом, величина k возрастает с повышением емкости смолы, что находится в качественном согласии с уравнением (2). Для смолы с содержанием дивинилбензола приблизительно 7% в области эквивалентных долей Са в смоле от 0,5 до 0,95 было найдено, что для высокоемкой смолы (4,70 *мг-экв/г*) величина $k\sqrt{\frac{c_c}{c_p}}$ близка к 11, для смолы со средней емкостью (2,0 *мг-экв/г*) $k\sqrt{\frac{c_c}{c_p}} \approx 7$, для смолы с емкостью (0,18 *мг-экв/г*) отмечается дальнейшее значительное падение этой величины. Величина $k\sqrt{\frac{c_c}{c_p}}$ для каждого сорта смолы несколько растет с повышением эквивалентной доли Са в смоле. При исследовании равновесия Са — Н на смоле с высоким содержанием дивинилбензола (порядка 16%) было найдено, что величина $k\sqrt{\frac{c_c}{c_p}}$ также значительно увеличивается при изменении емкости смолы от 2,08 до 4,76 *мг-экв/г* в области эквивалентных долей от 0,5 до 0,95.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ion Exchange, edited by F. C. Nachod. N. Y., Ионный обмен, ИИЛ., М., 1951.
2. K. Hutschneker a. H. Deuel, Helv. Chim. Acta, **39**, 1038, 1956.
3. G. F. Boyd, B. A. Soldano a. O. D. Bonner, J. Phys. Chim., **60**, 530, 1956.
4. Б. П. Никольский, Сб. Хроматография, Изд-во ЛГУ, 1956, стр. 5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Л. А. Ротт

В работе [1] была показана возможность введения новой статистической схемы изучения конденсированных систем, свободной от необходимости привлечения искусственных модельных представлений обобщенной теории свободного объема (см. [2]).

В отличие от ранее известных в литературе частичных функций распределения, дающих вероятности конфигураций различных групп молекул и относящихся непосредственно к конфигурационному пространству всей системы [3], в работе [1] введена система частичных функций распределения, учитывающих условные вероятности: определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках.

Разделим весь объем V гомогенной однокомпонентной системы на N равных ячеек (N — число молекул системы). Тогда выражение

$$F_{sk}(q^1, \ldots q^s)\, dq^1 \ldots dq^s$$

определяет вероятность того, что положения произвольной группы s молекул лежат соответственно в бесконечно малых объемах $dq^1, \ldots, dq^s$ около точек $q^1, \ldots, q^s$, находящихся, в свою очередь, в одной из ячеек, и при условии, что остальные $N - s$ молекул распределены таким образом, что в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц.

Исходя далее из конфигурационной части общего гиббсовского распределения для всей системы, получены интегро дифференциальные уравнения, которым подчиняются указанные функции распределения.

В частности, определяющие уравнения для функций F_{11}, F_{12} и F_{22} имеют следующий вид:

$$\frac{\partial F_{11}(q)}{\partial q^{\alpha}} + \frac{1}{\theta} \int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^{\alpha}} F_{11}^{(1)}(q, q')\, dq' = 0; \qquad (1)$$

$$\frac{\partial F_{12}(q^1)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(1)}(q^1, q^2)\, dq^2 + \frac{1}{\theta} \int\limits_{V-v_1} \int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(1)}(q^1, q^2, q^3)\, dq^2 dq^3 = 0; \qquad (2)$$

$$\frac{\partial F_{22}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}(q^1, q^2) + \frac{1}{\theta} \int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(2)}(q^1, q^2, q^3)\, dq^3 + \frac{1}{\theta} \int\limits_{V-v_1} \int\limits_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(2)}(q^1, q^2, q^3, q^4)\, dq^3 dq^4 = 0, \qquad (3)$$

где v_1 — молекулярный объем, равный объему ячейки, $\Phi(|q^1 - q^2|)$ — потенциальная энергия взаимодействия пары молекул, координаты которых $q^{1\alpha}$ и $q^{2\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), $\theta = kT$. Выражение $F_{sk}^{(p)}(q^1, \ldots, q^{s+p})\, dq^1 \ldots dq^{s+p}$ (в частности $F_{12}^{(1)}(q^1, q^2)\, dq^1 dq^2$, $F_{22}^{(2)}(q^1, \ldots q^4)\, dq^1 \ldots dq^4$ и т. д.) означает вероятность того, что в произвольном молекулярном объеме v_i, за исключением избранного v_1, в котором около координат $q^1 \ldots q^p$ находится p произвольных частиц, будет s молекул около координат $q^{p+1}, \ldots q^{p+s}$, а распределение остальных частиц учитывается так же, как функцией $F_{sk}(q^{p+1}, \ldots \ldots q^{p+s})$. Функции $F_{sk}^{(p)}$ можно аппроксимировать через функции F_{sk}.

Полученные интегро-дифференциальные уравнения могут быть преобразованы к виду, удобному для приближенных вычислений.

Пусть v_0 — некоторый фиксированный объем, меньший молекулярного объема v (для наглядности допустим, что $v = v_0$ соответствует случаю плотной упаковки частиц). Тогда двойной интеграл, входящий, например, в уравнение (3), можно представить.

$$\int\limits_{V-v_1}\int\limits_{V-v_1} \frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(2)}(q^1,\ldots q^4)\,dq^3\,dq^4 =$$

$$= (v-v_0)\int\limits_{V-v_1} \frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}}\,dq^3\,\frac{1}{v-v_0}\int\limits_{\sum\limits_{i=2}^{N} v_i} F_{22}^{(2)}(q^1,\ldots,q^4)\,dq^4 =$$

$$= (v-v_0)\int\limits_{V-v_1} \frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} \overline{F}_{22}^{(1)}(q^1,q^2,q^3)\,dq^3;$$

$\overline{F}_{22}^{(2)}$ означает усреднение функции распределения $F_{22}^{(2)}$ по координате q^4 в объеме $v_i - v_0$.

С учетом произведенных усреднений определяющие уравнения для искомых функций распределения F_{12} и F_{22} можно записать:

$$\frac{\partial F_{12}(q)}{\partial q^{\alpha}} + \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial\Phi(|q-q'|)}{\partial q^{\alpha}} F_{12}^{(1)}(q,q')\,dq' +$$

$$+ \frac{v-v_0}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial\Phi(|q-q'|)}{\partial q^{\alpha}}\overline{F}_{22}^{(1)}(q,q')\,dq' = 0; \tag{4}$$

$$\frac{\partial F_{22}(q^1,q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}(q^1,q^2) + \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(2)}(q^1,q^2,q^3)\,dq^3 +$$

$$+ \frac{v-v_0}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}}\overline{F}_{22}^{(2)}(q^1,q^2,q^3)\,dq^3 = 0. \tag{5}$$

В общем виде для функции F_{ss} имеем уравнение

$$\frac{\partial F_{ss}(q^1,\ldots q^s)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial U_s}{\partial q^{1\alpha}} F_{ss}(q^1,\ldots q^s) +$$

$$+ \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^{s+1}|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{1s}^{(s)}(q^1,\ldots q^{s+1})\,dq^{s+1} + \cdots$$

$$+ \frac{(v-v_0)^{s-1}}{\theta}\int\limits_{V-v_1}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^{s+1}|)}{\partial q^{1\alpha}}\overline{F}_{ss}^{(s)}(q^1,\ldots q^{s+1})\,dq^{s+1} = 0. \tag{6}$$

Для конденсированных систем, в частности для сильно сжатого газа (при высоких и сверхвысоких давлениях), $v - v_0$ можно принять за малый параметр в разложении искомых функций распределения.

Пусть

$$F_{sk} = F_{sk\,(0)} + (v-v_0)F_{sk\,(1)} + (v-v_0)^2 F_{sk\,(2)} + \cdots \tag{7}$$

Очевидно, что $F_{sk\,(0)} = 0$, ибо при $v \to v_0$ в одной ячейке заведомо нельзя встретить две или более частиц (и только $F_{1k\,(0)} \neq 0$). Так как входящие в полученные уравнения (4) — (6) интегралы зависят от параметра $v - v_0$, то последние, являющиеся функционалами от молекулярного объема, также разлагаются в ряды по малому параметру $v - v_0$.

Подставив принятые разложения в уравнения (4), (5) и приравняв к нулю члены при одинаковых степенях $v - v_0$, получим системы уравнений для функций распределения гомогенной однокомпонентной системы. В частности, для двойной функции система уравнений приобретает следующий вид:

$$\frac{\partial F_{22\,(1)}(q^1,q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22\,(1)} + \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_0}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12\,(0)}^{(2)}(q^1,q^2,q^3)\,dq^3 = 0;$$

$$\frac{\partial F_{22\,(2)}(q^1,q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22\,(2)} + \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_0}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12\,(1)}^{(2)}(q^1,q^2,q^3)\,dq^3 +$$

$$+ \frac{1}{\theta}\int\limits_{V-v_0}\frac{\partial\Phi(|q^1-q^3|)}{\partial q^{1\alpha}}\overline{F}_{22\,(1)}^{(2)}(q^1,q^2,q^3)\,dq^3 = 0. \tag{8}$$

. . . .

Для решения системы (8) необходимо знание функции F_{12}. Для этого рассмотрим уравнение (4). Разлагая функции F и входящие в уравнение интегралы в ряд по степеням $v - v_0$ и подставляя затем указанные разложения в уравнение (4), получим для нулевого приближения $F_{12\,(0)}$ уравнение:

$$\frac{\partial F_{12\,(0)}(q)}{\partial q^{\alpha}} + \frac{1}{\theta} \int\limits_{V-v_0} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^{\alpha}} F^{(1)}_{12\,(0)}(q, q')\, dq' = 0. \tag{9}$$

Уравнение (9) по виду совпадает с уравнением для одинарной функции (1). Это означает, что в основном приближении F_{12} определяется равномерным распределением по объему V молекул системы, когда в каждой ячейке можно встретить не больше одной частицы, т. е. $F_{12\,(0)} = F_{11}$. Для решения уравнения (9) функцию $F^{(1)}_{12\,(0)}$ аппроксимируем, как и функцию F_{11} [1]. При знании $F_{12\,(i)}$ отыскание последовательных приближений двойной функции (аналогично и для других функций) сводится к решению дифференциальных уравнений.

Чтобы получить выражение конфигурационного интеграла

$$Q_N = \int\limits_V \cdots \int\limits_V \exp\left\{-\frac{U_N}{\theta}\right\} dq_1 \ldots dq_N,$$

где

$$U_N = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|q_i - q_j|)$$

потенциальная энергия системы, $q_1, \ldots q_N$ в отличие от $q^1, \ldots q^N$ — координаты фиксированных молекул, необходимо последовательно отыскать функции F_{sk}.

Рассмотрим следующую сумму:

$$F_{0k} + \int\limits_{v_1} F_{1k}(q)\, dq + \frac{1}{2} \int\limits_{v_1} \int\limits_{v_1} F_{2k}(q^1, q^2)\, dq^1 dq^2 + \ldots$$
$$+ \frac{1}{k!} \int\limits_{v_1} \cdots \int\limits_{v_1} F_{kk}(q', \ldots q^k)\, dq^1 \ldots dq^k. \tag{10}$$

Число членов в сумме (10) значительно меньше N, так как значение k — члена суммы достаточно быстро убывает с ростом номера k. Действительно, вероятность встретить в молекулярном объеме v k частиц, где k достаточно большое число, становится чрезвычайно малой величиной.

Введенные функции распределения F_{sk} нормируются так, что указанная сумма (10) равна единице. Это следует из того, что последняя равна

$$\int\limits_V \cdots \int\limits_V D_N(q_1, \ldots q_N)\, dq_1 \ldots dq_N = 1 \tag{11}$$

Согласно определениям [1]

$$F_{sk}(q^1, \ldots q^s) = N! \sum^{C} \sum_{p_1=0}^{[N-s/k]} \sum_{p_2=0}^{[N-s/k-1]} \cdots \sum_{p_{k-1}=0}^{[N-s/2]} \frac{1}{(k!)^{p_1}[(k-1)!]^{p_2} \ldots}$$
$$\int\limits_{v_i} \cdots (k) \int\limits_{v_i} \cdots \int\limits_{v_j} \cdots (k) \int\limits_{v_j} \cdots \int\limits_{v_\xi} D_N dq_{s+1} \ldots dq_N \tag{12}$$
$$i \neq j \neq \ldots \neq \xi \quad i, j, \ldots = 2, 3, \ldots N$$
$$p_1 k + p_2(k-1) + \ldots = N - s,$$

— число интегрирований с одинаковыми пределами, p_1 — число k — кратных интегрирований (при разных пределах), C — число членов суммы, означающее возможное число физически различных размещений частиц в $N-1$ ячейках так, чтобы в p_1 ячейках было по k частиц, в p_2 ячейках по $k-1$ частиц и т. д.

$$C = C_{N-1}^{p_1(k-1)+p_2(k-2)+\ldots+s-1}.$$

Подставим интегралы (12) в сумму (10). Тогда получим выражение:

$$N!\sum_{p_1=0}^{C}\sum^{[N/k]}\ldots\sum_{p_{k-1}=0}^{[N/2]}\frac{1}{(k!)^{p_1}\ldots}\int\limits_{v_i}\ldots(k)\int\limits_{v_i}\ldots\int\limits_{v_j}\ldots(k)\int\limits_{v_j}\int\limits_{v_e}\ldots(k-1)\int\limits_{v_e}\ldots$$

$$\ldots\int\limits_{v_\xi}\ldots(k-1)\int\limits_{v_\xi}\ldots\int\limits_{v_s}D_N dq_1\ldots dq_N. \tag{13}$$

Из последней суммы видно, что каждая частица одна, а также в комбинациях с двумя, тремя $(k-1)$ частицами побывает в объеме v, а это значит, что указанная сумма равна интегралу (11).

Функции распределения F_{sk} определялись путем интегрирования функции D_N. Каждая функция F_{sk}, входящая в сумму (10), содержит множителем конфигурационный интеграл Q_N^{-1}, так как $D_N = Q_N^{-1}\exp\{-U_N/\theta\}$. Тогда Q_N вычисляем как нормирующий множитель в сумме (10).

Так, например, при сверхвысоких давлениях газа, если учитывать только одинарную функцию распределения

$$F_{11} = F_{11\,(0)} + (v - v_0)\,F_{11\,(1)} + \ldots$$

и полагая $F_{sk} = 0$ при $s, k > 1$ конфигурационный интеграл будет равен

$$Q_N = \int\limits_v F_{11}(q)\,dq = \int\limits_v F_{11\,(0)}\,dq + (v - v_0)\int\limits_v F_{11\,(1)}\,dq + \ldots \tag{14}$$

Выводы

1. Ранее полученные интегро-дифференциальные уравнения, определяющие частичные статистические функции распределения для молекул конденсированных систем, допускают выделение малого параметра.

2. Отыскание искомых функций распределения возможно в виде разложений по малому параметру.

3. Показано, что по известным частичным функциям распределения можно вычислить конфигурационный интеграл системы.

Белорусский лесотехнический институт
Минск

Поступила
14.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, **31**, 1468, 1957.
2. J. de Boer, Proc. Roy. Soc., **A120**, 4, 1952.
3. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

О МЕТОДИКЕ РАСЧЕТА КОНСТАНТ ЛОГАРИФМИЧЕСКОГО ЗАКОНА СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ

Р. Ф. Мочарнюк и В. А. Лавренко

Экспериментальные кривые коррозия — время обычно описываются одним из следующих уравнений:

$$y = k_1 t + k_2; \qquad (1)$$

$$y^2 = k_1 t + k_2; \qquad (2)$$

$$y = k_1 \ln (k_2 t + k_3); \qquad (3)$$

$$y = k_1 [1 - e^{-k_2(t-k_3)}], \qquad (4)$$

где y — прирост веса, отнесенный к единице площади образца, t — время окисления, k_1, k_2 и k_3 — константы скорости окисления.

Обычно при высоких температурах при окислении металлов и сплавов кинетические кривые соответствуют уравнениям (1) и (2). Применимость уравнений (1) — (3) для характеристики кинетики окисления была обсуждена в работах [1, 2].

Уравнение (4) применяется реже, например, при определенных условиях для железа и цинка [3] и, в особенности, для алюминия и его сплавов [4].

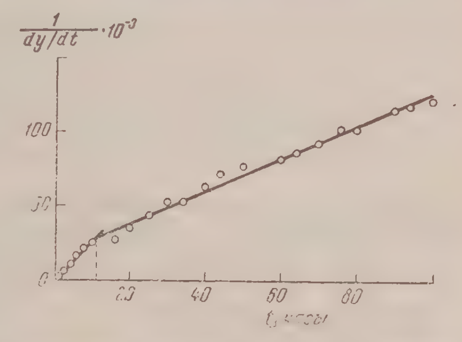
При более низких температурах кривые окисления металлов и сплавов чаще всего следуют уравнению (3).

В этом случае при обработке экспериментальных данных возникает трудность в определении констант k_1, k_2 и k_3 уравнения

$$y = k_1 \ln (k_2 t + k_3).$$

Тамман и Костер [5], представив логарифмический закон скорости в виде

$$t = a (e^{by} - 1),$$



Зависимость величины обратной скорости окисления сплава от времени

где a — константа, не зависящая от температуры, b — константа, зависящая от температуры, предложили приближенный метод расчета констант уравнения.

Обрабатывая экспериментальные данные, некоторые авторы, например [6], представляют логарифмический закон в виде

$$t = \beta (e^{W/\alpha} - 1)$$

(W — прирост веса), не давая, однако, методики расчета констант α и β.

Только Чэмпион и Уайт [7] дали так называемый прямой метод расчета констант k_1, k_2 и k_3 уравнения (3), который находится в более удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, чем ранее, или же предложенный метод при $k_3 = 1$ [7].

Новая методика Чэмпиона и Уайта полезна для количественной характеристики случаев окисления, следующих логарифмическому закону скорости. Однако, как можно видеть из литературных данных, эта методика до сих пор не нашла должного применения.

Представив логарифмическую формулу (3) в виде

$$\frac{dt}{dy} = \frac{t}{k_1} + \frac{k_3}{k_1 k_2}$$

и далее

$$\frac{1}{dy/dt} = At + B,$$

где

$$A = 1 / k_1 \text{ и } B = k_3 / k_1 k_2,$$

можно определить константы уравнения (3) построением графической зависимости

$$\frac{1}{dy / dt} - t; \quad k_1 = \frac{1}{A} .$$

Поскольку $k_2 = \frac{Ak_3}{B}$,

$$\lg k_3 = \frac{yA}{2{,}303} - \lg\left(\frac{A}{B} t + 1\right). \quad (5)$$

Эта методика расчета констант логарифмического закона скорости была успешно использована нами при анализе кривых коррозия — время для окисления железо-медного (30% Cu) сплава при температурах 300 и 400° С.

Окисление образцов было проведено одним из авторов по обычной методике непрерывного взвешивания.

Из построения графика $\frac{1}{dy / dt} - t$ для 400° С (рисунок) находим

$$A = \operatorname{tg} \alpha = 1{,}02 \cdot 10^3; \quad B = 17{,}0 \cdot 10^3.$$

Из уравнения (5) $k_3 = 0{,}444$ и $k_2 = 0{,}0265$ (1 / час) $k_1 = 0{,}98 \cdot 10^{-3}$ (*г/см*^{2}). Уравнение (3) для 400° С принимает вид

$$y = 0{,}98 \cdot 10^{-3} \ln (0{,}0265\, t + 0{,}444).$$

Аналогичным путем для окисления железо-медного сплава при 300° С было получено логарифмическое уравнение вида

$$y = 0{,}281 \cdot 10^{-3} \ln (0{,}0176 t + 0{,}445).$$

Показано применение наиболее приемлемого метода расчета констант уравнения $y = k_1 \ln (k_2 t + k_3)$ логарифмического закона скорости коррозии.

На основании рассмотренной методики получены кинетические уравнения окисления железо-медного сплава при температурах 300 и 400° С.

Академия наук УССР
Институт металлокерамики
спецсплавов
Киев

Поступила
27.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Miley, Trans. Electrochem. Soc., **81**, 391, 1942.
2. U. R. Evans, Electrochem. Preprint, Soc., No. **91—5**, 73, 1947.
3. G. D. Bengough, A. R. Lee and F. Wormwell, Proc. Roy. Soc., **A134**, 308, 1931.
4. F. A. Champion, Trans. Faraday Soc., **41**, 593, 1945.
5. G. Tamman und W. Köster, Z. anorgan. und allgem. Chem., **123**, 196, 1922.
6. E. Gulbransen and K. Andrew, J. Metals., **1**, 741, 1949.
7. F. A. Champion and M. Whyte, J. Inst. Metals, **75**, 737, 1949.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТООКИСЛЕНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА ПРОИЗВОДНЫМИ АКРИДИНА

В. А. Никитин и А. В. Карякин

В развитие предыдущей работы [1] нами были проведены опыты по сенсибилизации фотоокисления бензальдегида к видимому свету производными акридина. Через охлажденные до —50° С растворы бензальдегида в ацетоне (1 : 10 по объему), с добавками производных акридина или антрахинона (5 *мг* на 10 *см*^{3}) или без них, барботировался в течение 7 часов сухой кислород с одновременным освещением ($\lambda = 435{,}9$ мμ). Поглощение растворов до и после опытов измерялось на инфракрасном спектрометре ИКС-11 в области 650—900 *см*$^{-1}$.

Сенсибилизирующее действие различных производных акридина оценивалось величиной

$$\sigma = \frac{\alpha}{\alpha_0},$$

где $\alpha = D_{709}/D_{754}$ (D_{709}, D_{754} — оптические плотности инфракрасных полос поглощения бензойной кислоты (709 *см*$^{-1}$) и бензальдегида (754 *см*$^{-1}$); α и α_0 соответствуют опытам по фотоокислению бензальдегида в присутствии сенсибилизатора и без него). Результаты опытов и подсчетов величин α сведены в таблицу. В этой же таблице в двух последних столбцах даны сведения о наличии тушения флуоресценции для производных акридина и антрахинона [2] и значения ΔE, соответствующие энергии, которая может быть передана сенсибилизатором бензальдегиду. Оценки ΔE мы производили следующим образом.

Результаты опытов по сенсибилизации фотоокисления бензальдегида производными акридина и антрахинона

Сенсибилизатор	σ	Наличие сенсибилизации	Наличие тушения флуоресценции кислородом для данного сенсибилизатора	ΔE, *ккал*
Без сенсибилизатора	1	—	—	—
1-Аминоакридин	0,3	нет*	нет	—
α-Аминоантрахинон	0,5	нет*	»	—
2-Аминоакридин	0,8	»	»	—
9-Аминоакридин	0,8	»	тушится	58
β-Аминоантрахинон	1,6	сенсибилизирует	тушится	59
3,6-Диаминоакридин	1,7	»	»	52
Антрахинон	1,9	»	»	71
3-Аминоакридин	2,3	»	»	57

* Здесь наблюдались значения σ, меньшие чем в опытах без сенсибилизатора (где σ = 1). Погрешность определения σ в среднем составляет 20%, поэтому в случае 1-аминоакридина и α-аминоантрахинона отличия σ от единицы превышают ошибки опыта, что заставляет нас предположить, что здесь имеет место ингибиторное действие этих производных на реакцию окисления бензальдегида. Нужно также заметить, что именно в этих двух случаях наблюдалось значительное потемнение растворов в ходе опытов.

В работе [1] для механизма сенсибилизации была предложена схема (S — сенсибилизатор, A — бензальдегид):

$$S + h\nu \rightarrow S^{*}\cdot$$
$$S^{*} \rightarrow \cdot S\cdot$$
$$\cdot S\cdot + O_2 \rightarrow \cdot SO_2\cdot$$
$$\cdot SO_2\cdot + A \rightarrow SO_2 + \cdot A\cdot \rightarrow \text{цепь}.$$

Последний этап этой схемы есть передача энергии возбуждения ΔE от бирадикала $\cdot SO_2 \cdot$ на молекулу бензальдегида с переводом последней в бирадикал $\cdot A \cdot$, развивающий цепную реакцию. Эту энергию можно считать приблизительно равной энергии, освобождающейся при переходе $\bullet SO_2 \bullet \rightarrow SO_2$ с метастабильного триплетного ^3E на основной уровень $^1E^*$. Из спектров поглощения и флуоресценции производных акридина и антрахинона можно найти положения синглетного возбужденного уровня $^1E^*$; с другой стороны, известно, что уровень ^3E в этом классе соединений лежит на $\approx 0{,}2$ eV ниже, чем $^1E^*$ [3]. Следовательно, $\Delta E = {}^1E^* - 0{,}2$ eV.

Из рассмотрения таблицы с учетом данных, полученных в работе [1], следует, что:

1) сенсибилизирующее действие обнаруживают только те производные, флуоресценция которых тушится кислородом. Наличие тушения, таким образом, является первым необходимым условием возможности сенсибилизации фотохимического окисления.

2) Это первое условие необходимо, но недостаточно, так как возможны случаи, когда тушение наблюдается, а сенсибилизирующее действие отсутствует (9-аминоакридин).

3) Сенсибилизация может осуществляться и в том случае, когда запаса энергии возбуждения сенсибилизатора недостаточно для перевода молекулы бензальдегида в бирадикальное состояние. Действительно, 3-аминоантрахинон, 3,6-диаминоакридин и 3-аминоакридин могут передать не более 50—60 *ккал*, а триплетный уровень бензальдегида лежит на высоте ≈ 70 *ккал* [4].

4) При наличии достаточного запаса энергии ΔE наблюдается наиболее сильное сенсибилизирующее действие (например, антрахинон хотя и слабо поглощает $\lambda = 435{,}9$ mμ, но обладает сильным сенсибилизирующим действием).

Таким образом, приведенная схема соответствует наиболее вероятному механизму, но реализуется при выполнении двух условий: флуоресценция S тушится кислородом и бирадикал $\cdot SO_2 \cdot$ обладает достаточным запасом энергии для перевода A в метастабильное состояние $\cdot A \cdot$. Если второе условие не выполнено, то сенсибилизация фотоокисления может осуществляться другим путем, например — дегидрированием бензальдегида, как это предполагал А. Н. Теренин [5]:

$$S + h\nu \rightarrow S^*$$
$$S^* \rightarrow \cdot S \cdot$$
$$\bullet S \bullet + O_2 \rightarrow \cdot SO_2 \cdot$$
$$\cdot SO_2 \bullet + A \rightarrow \cdot SO_2H + A \bullet$$

Здесь цепную реакцию развивают радикалы $A \cdot$.

Авторы выражают глубокую признательность академику А. Н. Теренину, под руководством которого выполнялась эта работа.

Поступила
10.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карякин и А. В. Шабля, Докл. АН СССР, **112**, 688, 1957.
2. А. В. Карякин, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 556, 1951.
3. А. В. Карякин, А. Н. Теренин и Я. И. Калениченко, Докл. АН СССР, **67**, 305, 1949; А. В. Карякин и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 19, 1949.
4. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия, **1**, 523, 1956.
5. А. Н. Теренин, О природе фотохимического акта при сенсибилизированном окислении кислородом и распаде гидроперекисей, Сб. «Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 6

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ Fe^{2+} ПРИ ОБЛУЧЕНИИ РАСТВОРОВ В $4N$ H_2SO_4

З. Спурны

При исследовании влияния концентрации H_2SO_4 на окисление двухвалентного железа под действием излучения М. А. Проскурнин и соавторы [1] нашли, что в присутствии кислорода и в $4N$ H_2SO_4 начальный выход $G_{Fe^{2+}} = 63$ (атомов на 100 eV поглощенной энергии излучения), в то время как $G_{Fe^{3+}} = 16$. Эту значительную разницу между количеством образовавшегося Fe^{3+} и исчезнувшего Fe^{2+} авторы объясняют образованием комплекса $Fe^{2+}O \cdot O$, открытого Джорджем [2] в кислых растворах двухвалентного железа, насыщенных кислородом.

Авторы [1] облучали $1 \cdot 10^{-2}$ *М* растворы соли Мора γ-лучами Co^{60}. Двухвалентное железо они определяли перманганатометрическим методом, трехвалентное — спектрофотометрическим. Одинаковые результаты они получали при облучении тех же растворов ультрафиолетовыми лучами [3].

Во многих лабораториях не удалось воспроизвести их результатов по различным причинам. Дискуссия о существовании этого явления до сих пор еще не закончена [4]. Актуальный характер этой проблемы побудил нас к попытке измерить начальные выходы $G_{Fe^{3+}}$ и $G_{Fe^{2+}}$ при облучении одинаковых растворов γ-лучами Ra^{226} и рентгеновскими лучами.

В качестве ионизирующих источников мы использовали радий-мезоториевый препарат, имевший при фокусном расстоянии 15 *см* мощность дозы 1,8 *р/мин*, и рентгеновскую установку «MAXIMAR» на 200 kV, с фильтром 1 *мм* Al и 1/2 *мм* Cu, имевшую при токе в 12 *m*A и фокусном расстоянии 40 *см* мощность дозы 50 *р/мин*. (Мощность дозы источника мы измеряли химическим дозиметром.) Мы облучали растворы 20—40 *мл* $1 \cdot 10^{-2}$ *М* соли Мора в $4N$ H_2SO_4 (приготовленной из трижды дистиллированной воды и серной кислоты марки LACHEMA, ч. д. а.). Уменьшение концентрации Fe^{2+} мы измеряли перманганатометрически с визуальным наблюдением, возрастание Fe^{3+} определялось спектрофотометрически при 480 $m\mu$ в окрашенном растворе после добавления 15%-ного раствора роданида калия.

При этих условиях мы определили увеличение концентрации Fe^{3+} и уменьшение концентрации Fe^{2+} в области доз от 0 до $5 \cdot 10^3$ *р*. Результаты измерений приведены на рисунке.

Как видно на рисунке, концентрация Fe^{3+} возрастала пропорционально дозе излучения. Тангенс угла наклона прямой соответствует выходу $G_{Fe^{3+}} = 20$ (градуировка при помощи ионизированного дозиметра) [5]. Содержание двухвалентного железа в облученном растворе падало нелинейным образом с начальным выходом $G_{Fe^{2+}} = 85$, т. е. примерно в 4 раза большим. При повышении дозы выход уменьшается и в области около $5 \cdot 10^3$ *р* становится равным $G_{Fe^{3+}}$.

После основательного продувания раствора током азота, т. е. после удаления кислорода, выход был $G_{Fe^{2+}} = G_{Fe^{3+}} = 9$. Из всего сказанного видно, что описываемое явление хорошо измеримо только при самых низких дозах (0—2,000 *р*), так что при опытах с облучением интенсивными источниками оно может легко ускользнуть от внимания. М. А. Проскурнин с сотрудниками нашел данное явление при использовании γ-лучей Co^{60} также только в этой области доз.

Таким образом было доказано существование явления, найденного М. А. Проскурниным с соавторами [1]. Установлено, что это явление не зависит от вида ионизирующих излучений и исчезает при удалении кислорода из раствора.

За анализ облученных растворов считаю своим долгом поблагодарить т. Иржи Грушка.

Чехословацкая Академия наук
Институт ядерной физики
Прага

Поступила
10.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, А. И. Чернова, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр. 79.
2. P. George, J. Chem. Soc., 4349, 1954.
3. В. Д. Орехов, А. И. Чернова и М. А. Проскурнин, Ж. физ. химии, 30, 673, 1957.
4. А. И. Чернова, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1957, стр. 13.
5. Z. Spurný, Taderná energie, 12, 401, 1957.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА ИЗ РАСТВОРОВ В ГЕПТАНЕ СИЛИКАГЕЛЕМ

В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников

Исследование адсорбции фенола из водных растворов непористой канальной сажей сферон-6, выполненное нами [1], показало, что начальная область изотермы адсорбции, которая с этой целью изучалась наиболее подробно, имеет ступенчатый характер. Проведение детальных измерений теплот адсорбции в этой области позволило обнаружить новое явление — наличие резких изменений интегральной теплоты адсорбции с концентрацией, носящих характер острых максимумов и минимумов, примерно при тех же концентрациях, при которых на изотерме наблюдались ступеньки. Ступенчатые изотермы адсорбции, неоднократно описанные в литературе,

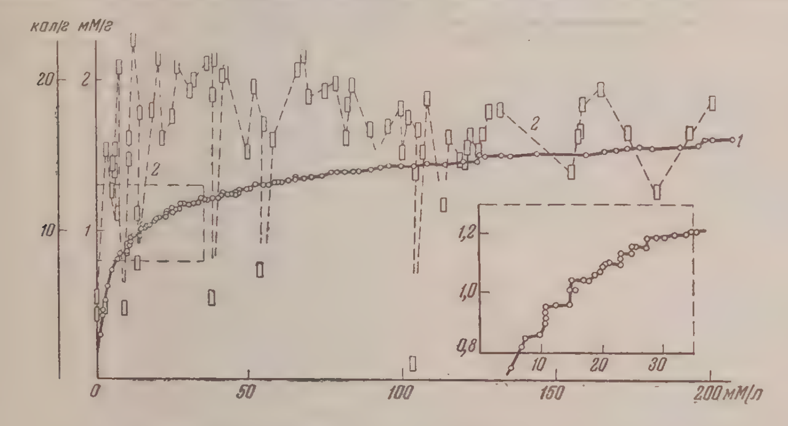


Рис. 1. Изотерма адсорбции (*1*) и изотерма теплот адсорбции (*2*) фенола из растворов в гептане на силикагеле КСК-1. Отдельно изображен участок изотермы адсорбции в крупном масштабе. Размеры всех точек соответствуют максимальной ошибке измерений

не получили до сих пор однозначного объяснения (на ступенчатый характер изотермы адсорбции фенола из водных растворов на угле указывалось в работе [2]). Представляло интерес провести параллельное исследование изотермы адсорбции фенола из растворов в гептане и теплот смачивания этими растворами на одном и том же образце силикагеля, поскольку ранее одним из авторов этой работы было показано [3, 4], что на изотерме адсорбции в этом случае наблюдаются ступеньки. Использование силикагеля имело то преимущество, что позволяло легко контролировать возможное влияние на исследуемые явления такого важного фактора, как изменение химической природы поверхности адсорбента.

В настоящей работе использовался крупнопористый силикагель КСК-1 с удельной поверхностью 275 $м^2/г$ и содержанием структурной воды при стандартной обработке 4,78 $\mu М/м^2$ [5]. Методика измерения теплот смачивания была та же, что и в [5]. Необходимо отметить, что весьма существенной деталью при исследовании ступенчатых изотерм адсорбции в работах [1, 4], а также изотермы, изображенной на рис. 1, являлась проводившаяся в этих случаях точная калибровка интерферометра с учетом сбросов [6, 7]. Полученные результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что изотерма адсорбции в начальной области носит ступенчатый характер, а на изотерме теплот адсорбции наблюдается резкое изменение теплот с ростом концентрации раствора. Как и в работе [1], мы не ставили себе задачу нахождения всех максимальных и минимальных величин теплот, что при существующей методике, когда каждая точка на кривой представляет результат отдельного калориметрического опыта, было затруднительно.

Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют еще предложить обоснованную интерпретацию обнаруженных в этой работе и в работе [1] особенностей адсорбции фенола. Можно лишь утверждать, что ступеньки на изотермах адсорбции и резкие изменения теплот смачивания не связаны с влиянием пор и с природой растворителя. По-видимому, эти явления, обнаруженные нами впервые для фенола, носят более общий характер и, как показывают предварительные опыты, имеют место для других органических молекул. По всей вероятности, наблюдаемые нами явления отражают весьма сложный процесс постепенного заполнения молекулами адсорбирующего вещества неоднородной по своим свойствам поверхности адсорбента. Определенную роль при этом играет возможная переориентация, а также различный характер взаимодействия адсорбированных молекул и составляющих их групп с адсорбционными центрами на поверхности. Такими центрами в случае частично дегидратированного силикагеля являются поверхностные OH-группы, число которых в результате термической обработки силикагеля уменьшается и поверхность последнего становится более однородной [5]. При детальном исследовании влияния дегидратации поверхности силикагеля на адсорбцию им фенола из раствора в гептане [4], одним из авторов настоящей работы было замечено, что по мере дегидратации образца, ступеньки на изотерме сглаживаются и затем исчезают (рис. 2). Таким образом, изменение химической природы поверхности, вызванное различной обработкой одного и того же образца силикагеля, может привести как к появлению ступенек на изотерме, так и к их исчезновению; то же, по-видимому, относится и к углеродным адсорбентам, в частности к саже. Аналогичные [1] измерения адсорбции фенола из водных растворов были недавно проведены в работе [8]. Авторы этой работы, сравнивая свои данные с полученными нами [1], делают вывод, что ступеньки на изотерме адсорбции не выходят за пределы возможных ошибок измерений. Что касается данных [8], то прежде всего малое число экспериментальных точек в начальной части изотермы вообще не позволяет обнаружить ступенчатый характер изотермы в этой области. Кроме того, как указывалось выше, наличие или отсутствие ступенек на изотерме связано с особенностями химической природы поверхности, возможное влияние которой авторами [8] не учитывалось. Большое число экспериментальных точек, полученное нами, и тщательный анализ ошибок измерений дают нам основание утверждать, что ступеньки на изотермах адсорбции, так же как минимумы и максимумы на изотермах теплот, не могут быть вызваны ошибками опытов.

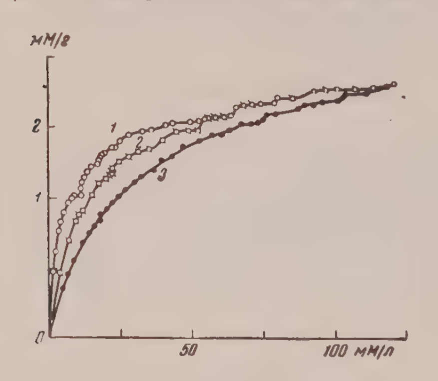


Рис. 2. Начальные участки изотерм адсорбции фенола из растворов в гептане: *1* — на образце силикагеля *E*, прокаленного при 300° (содержание структурной воды H_2O 6,6 $\mu M/м^2$); *2* — образце *E* — 600°, гидратированном в воде (H_2O—4,9 $\mu M/м^2$), и *3* — 600° (H_2O 2,9 $\mu M/м^2$). Размеры точек соответствуют ошибке измерений

Для обоснованного объяснения обнаруженного нами нового явления — максимумов и минимумов на изотерме теплот смачивания, а также для установления связи их со ступеньками на изотерме адсорбции, необходимы еще дополнительные исследования.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
11.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Докл. АН СССР, 86, 111, 1952.
2. R. Chaplin, J. Phys. Chem., 26, 909, 1932.
3. К. Г. Красильников, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 63, 693, 1948.
4. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, Докл. АН СССР, 94, 85, 1954.
5. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, Докл. АН СССР, 108, 103, 1956.
6. А. И. Бродский и Н. С. Филиппова, Ж. физ. химии, 5, 625, 1934.
7. А. И. Бродский, Заводск. лаборатория, 8, 1282, 1939.
8. А. В. Киселев и И. В. Шикалова, Ж. физ. химии, 30, 94, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 6

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И СТРОЕНИЮ РАСТВОРОВ

27—30 января 1958 г. на химическом факультете МГУ состоялось Совещание по термодинамике и строению растворов, организованное Отделением химических наук АН СССР и химическим факультетом МГУ.

На Совещании были заслушаны и обсуждены 70 докладов и сообщений, в которых были изложены результаты исследований проблем термодинамики и строения растворов, выполненных за последние годы физиками, химиками и теплоэнергетиками. В Совещании приняло участие более 600 научных работников Москвы, Ленинграда, Киева, Минска, Харькова, Свердловска и многих других городов СССР. В работе Совещания приняли участие ученые социалистических стран: от Венгерской Народной Республики проф. Ш. Лендьел и д-р Э. Берес, от Германской Демократической Республики проф. Г. Фалькенхаген и д-р Г. Кельбг, от Польской Народной Республики проф. С. Минц и доктор К. Земборак.

Работа Совещания проходила на пленарных заседаниях и в четырех секциях. Были заслушаны на пленарных заседаниях 15 докладов; на заседаниях общей секции 10 докладов; на заседаниях секции термодинамики растворов электролитов 19 докладов; на заседаниях секции термодинамики растворов неэлектролитов 12 докладов и на заседаниях секции строения растворов 14 докладов.

Пленарные заседания. Совещание открылось пленарным заседанием, на котором после вступительного слова председателя Оргкомитета Я. И. Герасимова были заслушаны доклады, содержавшие обзор исследований по ряду основных проблем термодинамики и строения растворов.

В докладе Н. А. Измайлова (Харьков) «Влияние растворителя на электролитическую диссоциацию» было указано, что в зависимости от растворителя одно и то же вещество может быть неэлектролитом и сильным или слабым электролитом. Деление электролитов на слабые и сильные имеет смысл только по отношению к определенному растворителю. Далее была рассмотрена общая схема диссоциации любых электролитов и показано, что процесс диссоциации проходит несколько последовательных стадий. Выведено общее уравнение, характеризующее зависимость силы любого электролита от свойств растворителя, и рассмотрены причины различия в действии растворителей на силу кислот, оснований и солей. Теоретические положения доклада находят подтверждение в результате обширных экспериментальных исследований, проведенных Н. А. Измайловым и его сотрудниками.

В докладе М. И. Шахпаронова (Москва) «Современные проблемы термодинамической теории растворов неэлектролитов» изложил результат исследований, выполненных в последние годы по ряду проблем теории растворов. При помощи метода Боголюбова разработаны теоретические основы последовательного расчета свойств разведенных и, в ряде случаев, концентрированных растворов неэлектролитов на основании данных о свойствах молекул компонентов. Развиты приближенные методы статистического расчета термодинамических свойств растворов. Построена приближенная теория растворимости, установлено существование фазовых переходов второго рода в растворах и дано теоретическое обоснование этих явлений, установлено правило подобия в термодинамических свойствах разведенных растворов и дано строгое теоретическое обоснование этого правила. Введено представление о флуктуационной структуре растворов, которая характеризуется функцией распределения флуктуаций плотности, концентрации, ориентации и средней статистической величиной флуктуаций. Показано, что флуктуации оказывают значительное влияние на свойства многих растворов. Развита теория диэлектрической проницаемости растворов, учитывающая влияние флуктуаций концентрации. Введено представление о микроструктуре звука в эмульсиях и растворах, обладающих микрогетерогенной структурой.

В докладе А. Е. Глаубермана (Львов) «О современном состоянии и некоторых важнейших проблемах молекулярной теории растворов электролитов» критически рассмотрен ряд направлений, развиваемых в современной статистической теории растворов электролитов. Обсуждены работы, в которых развита своеобразная статистика, учитывающая собственные размеры частиц. Рассмотрены работы, основанные на применении метода групповых интегралов Майера. Недостатком теории Майера являются ее громоздкость и отсутствие строгого обоснования применимости предельных законов. Рассмотрены результаты статистических исследований свойств раство-

ров электролитов, основанные на методе Н. Н. Боголюбова (Н. Н. Боголюбов, А. Е. Глауберман, И. Р. Юхновский и др.).

Обсужден метод производящих функционалов с фиктивными внешними полями (Н. Н. Боголюбов, А. Е. Глауберман, И. П. Базаров). Дан анализ проблем, возникающих в связи с суперпозиционной аппроксимацией. Рассмотрена методика коллективных переменных в задаче о вычислении статистического интеграла и определения корреляционных функций для системы взаимодействующих классических заряженных частиц и дальнейшее развитие этой методики в применении к многокомпонентным растворам электролитов (И. Р. Юхновский).

В конце доклада А. Е. Глауберман высказал ряд соображений по проблеме учета короткодействующих сил в теории растворов электролитов, а также по вопросу о путях дальнейшего развития статистической теории растворов электролитов.

В докладе О. Я. Самойлова (Москва) «Исследование ближней упорядоченности в жидкостях и растворах» дан обзор ряда закономерностей, которым подчиняется ближняя упорядоченность в чистых жидкостях и растворах. Так, при плавлении типичных металлов наблюдается уменьшение числа атомов в области ближней координации. При переходе к элементам четвертой и пятой групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева уменьшение числа атомов в области ближней координации сменяется его увеличением. Рассмотрено влияние трансляционного движения на молекулярное строение жидкостей. Обсуждены результаты исследований структуры водных растворов электролитов, указывающие на существование переходной области, когда в растворе существуют области ближней упорядоченности воды и области ближней упорядоченности кристаллогидрата. По мнению О. Я. Самойлова, структура растворов в основном определяется короткодействующими силами.

На пленарном заседании 28 января в докладе Я. И. Герасимова (Москва) «О некоторых важнейших вопросах развития термодинамических исследований в СССР» от имени Комиссии по химической термодинамике при ОХН АН СССР был изложен ряд соображений о мероприятиях, необходимых для развития научной работы в области химической термодинамики.

В докладе А. Ф. Капустинского (Москва) «Гидратация ионов, ее механизм и структура ионных гидратов» было показано, что водные ионные радиусы отличаются от кристаллохимических радиусов постоянным инкрементом +0,28 Å для катионов и —0,28 Å для анионов. Предложено объяснение этой закономерности. В разведенных растворах координационное число молекул воды, окружающих ионы, как правило, равно четырем. Предполагается, что четыре пары электронов от четырех ионов кислорода (четырех молекул воды) оттягиваются при гидратации катионом и образуют вокруг катиона оболочку толщиной 0,28 Å. При гидратации анионов происходит потеря анионом четырех пар электронов вследствие образования водородных связей с молекулами воды, что отвечает уменьшению размера аниона на 0,28 Å.

В докладе К. П. Мищенко (Ленинград) «Термодинамические свойства воды в растворах электролитов» изложены результаты исследования интегральных теплот растворения, теплоемкостей и давлений паров воды ряда растворов электролитов в широком интервале концентраций при температурах от — 6 до +75° С. Введено представление о границе полной сольватации. В области границы полной сольватации термодинамические свойства водных растворов электролитов резко изменяются, что связано с изменением строения растворов. Изучено влияние ионов на строение растворов в зависимости от температуры. При низких температурах ионы, как правило, разрушают структуру воды, а при высоких температурах, когда первичная структура воды уже достаточно разрушена термическим движением, доминирует организующее действие процесса образования ионного сольвата.

В докладе А. З. Голик (Киев) «Вязкость и структура растворов неэлектролитов» приведены результаты исследований структуры, вязкости, плотности, теплоты испарения, сжимаемости растворов, компоненты которых обладают сходным строением. Вещества, обладающие одинаковой вязкостью, имеют одинаковую ближнюю упорядоченность и сжимаемость. Кривые температурной зависимости вязкости и теплоты испарения веществ, обладающих сходным строением и одинаковым типом межмолекулярных сил, лежат тем выше, а кривые сжимаемости тем ниже, чем больше критическая температура данного чистого вещества или раствора.

Результаты расчетов изменения энтропии, энтальпии и свободной энтальпии при реакциях ассоциации ионов в растворах были изложены в докладе К. Б. Яцимирского (Иваново) «Изменение термодинамических функций при реакциях ассоциации ионов в растворах».

На пленарном заседании 29 января в докладе В. М. Чулановского (Ленинград) «Спектральные методы изучения растворов» показано, что данные об изменении волнового числа и интенсивности полосы поглощения простой группы атомов чистого вещества при его переходе в раствор позволяют различать два типа связи между молекулами, ненасыщенный (связь каждой молекулы со многими) или насыщенный. В соответствии с этим растворы неэлектролитов можно подразделить на четыре группы: а) оба компонента имеют ненасыщенные связи как в чистом виде, так и в растворе; б) в чистом виде компоненты имеют ненасыщенные связи, а в растворе образуют смешанные ассоциации насыщенного типа; в) в чистых компонентах имеют место насыщенные ассоциации, в растворах они разрушаются с образованием нена-

щенных связей; г) в растворах происходит образование насыщенных смешанных ссоциаций за счет разрушения насыщенных ассоциаций в чистых компонентах. Указаны условия образования водородной связи и рассмотрены получающиеся при этом ипы межмолекулярной связи. При соответствующей активации образование ассоциаций насыщенного типа может повести к химической реакции.

В докладе В. Л. Левшина, Е. Г. Барановой, Л. Д. Деркачеой, Л. В. Левшина (Москва) «Исследование ассоциации в концентрированных астворах красителей по спектрам абсорбции и люминесценции» изложены результаты пределения степени ассоциации красителей в различных растворах по спектрам поглощения. Рассмотрено влияние температуры на спектры абсорбции, люминесценции выход свечения концентрированных растворов и использование этих явлений для зучения ассоциации растворов.

Дополнительные данные об ассоциации тиазиновых и акридиновых красителей димеры на основании исследования спектров поглощения растворов этих красителей были приведены в сообщении Х. Л. Арван.

Б. С. Непорент (Ленинград) выступил с докладом «Влияние растворителя на спектры сложных ароматических веществ».

В докладе М. Ф. Вукс (Ленинград) «Анизотропное рассеяние света и его применение для изучения растворов» показано, что в ряде случаев интенсивность анизотропного рассеяния аддитивно складывается из анизотропного рассеяния от молекул растворителя и растворенного вещества. По данным об анизотропном рассеянии в растворах предлагается определять анизотропию поляризуемости молекул. По уширению линии рассеяния были определены времена ориентационной релаксации молекул в ряде чистых жидкостей и растворов. В растворах время релаксации, как правило, значительно меньше, чем в чистых жидкостях. Расчеты показывают, что времена релаксации в ряде случаев, по-видимому, мало зависят от вязкости растворителя.

На заключительном пленарном заседании 30 января в докладе Б. П. Никольского (Ленинград) «Диссоциация кислот и комплексных соединений и методы ее исследования» рассмотрена глубокая аналогия между процессами диссоциации кислот и комплексных соединений, которая позволяет рассматривать оба процесса с единой точки зрения и распространить методы, применяемые для исследования одного из этих процессов, на исследования другого процесса. Особое внимание должно быть обращено на 1) метод исследования диссоциации комплексных соединений по данным о зависимости э. д. с. от концентрации аддендa в гальваническом элементе, содержащем комплексообразователь в двух состояниях окисления; 2) метод одновременного применения катионитов и анионитов.

В докладе М. А. Стыриковича (Москва) «Исследования растворимости слаболетучих соединений в водяном паре высокого давления» были изложены результаты обширных исследований растворимости борной и кремниевых кислот, гидратов окиси калия, натрия и кальция, хлоридов и сульфатов лития, натрия, калия и кальция при температурах от насыщения до 650—700° и давлениях от 10 до 30 *ата*. Для ряда систем построены диаграммы фазовых равновесий, охватывающие как докритические, так и закритические растворы. При высоких температурах обнаружены и исследованы явления гидролиза в твердой фазе у таких солей, которые при обычных условиях не склонны к гидролизу.

Общая секция. На первом заседании этой секции 28 января обсуждались преимущественно проблемы исследования критических явлений в растворах. В докладе И. Р. Кричевского и Н. Е. Хазановой (Москва) «Критические явления в двойных жидких растворах» дан обзор исследований критических явлений в растворах и изложены результаты исследований авторов, согласующиеся с основными положениями классической теории этих явлений, развитой Гиббсом и Столетовым. В докладе В. Ф. Ноздрева (Москва) «Исследование критического состояния индивидуальных веществ и их смесей ультраакустическими методами» изложен обзор результатов исследования скорости распространения, адиабатической сжимаемости и поглощения ультразвуковых волн в критической области жидкость — пар и в критической области расслаивания бинарных смесей. В докладе Г. М. Бартенева и А. А. Ремизовой (Москва) «О типах фазовых переходов в простейших системах и их классификация» дан физический анализ различных видов фазовых переходов первого и второго рода в одно- и многокомпонентных системах. Затем состоялась дискуссия, в которой кроме докладчиков приняли участие В. П. Скрипов (Свердловск), А. З. Голик (Киев), Я. В. Егупов (Нальчик), Н. Е. Хазанова (Москва) А. В. Баронель (Москва).

На последующих заседаниях общей секции были заслушаны доклады по другим проблемам термодинамики и строения растворов. Ю. И. Соловьев (Москва) в докладе «К истории развития основных направлений учения о растворах» сообщил ряд исторических фактов, существенных для правильного понимания путей развития химической теории растворов в XIX и начале XX в. В докладе А. В. Сторонкина и А. Г. Морачевского (Ленинград) «О применимости законов Коновалова и Вревского к тройным растворам» показано, что первый закон Коновалова и второй закон Вревского применимы к многокомпонентным системам с некоторыми ограничениями. В докладе А. В. Сторонкина и М. М. Шульц (Ленинград) «О зависимости термодинамических свойств насыщенных и близких к насыщению трой-

ных растворов от состава» рассмотрена связь между формой изотерм растворимости и изменениями химических потенциалов компонентов при фазовых превращениях. Выведены термодинамические соотношения, позволяющие предсказывать направление изменений химических потенциалов при движении по изотерме растворимости любых тройных систем. В докладе И. Т. Срывалина и О. А. Есина (Свердловск) «О системах со знакопеременными отклонениями от растворов» предложены полуэмпирические уравнения для избыточной свободной энтальпии раствора и коэффициентов активности компонентов и рассмотрено применение этих уравнений для описания ряда металлургических расплавов.

В докладе Б. Б. Кудрявцева (Москва) «Применение ультраакустических измерений при изучении растворов» дан обзор результатов теоретических и экспериментальных исследований ультраакустических свойств растворов неэлектролитов и электролитов.

В докладе Д. С. Циклис (Москва) «Растворы неэлектролитов при сверхвысоких давлениях» сопоставлены свойства газовых и жидких растворов. Обсуждены явления расслаивания в газовых смесях. В докладе Г. Д. Ефремовой (Москва) «Растворимость газов в жидкостях под давлением» проведен термодинамический анализ зависимости растворимости газов в жидкостях от давления. Показано, что термодинамически правильным уравнением для разбавленных растворов неэлектролитов является уравнение Кричевского — Ильинской.

Секция термодинамики растворов электролитов. Ряд докладов был посвящен проблемам статистической теории растворов электролитов.

В докладе Г. Фалькенхагена и Г. Кельбга (ГДР) «Замечания к теории проводимости сильных растворов электролитов» был приведен обзор результатов исследований по теории проводимости, выполненных авторами за последние годы. В докладе Г. Кельбг (ГДР) «Статистическая механика растворов электролитов. Проводимость» изложен вывод формулы для молярной проводимости сильных электролитов при использовании экспоненциального выражения для энергии отталкивательных сил, действующих между ионами.

В докладе И. Р. Юхновского (Львов) «Термодинамические функции и функции распределения систем заряженных частиц» развита теория системы заряженных частиц на основе сочетания комбинаторики Майера при рассмотрении короткодействующих сил между ионами и метода Боголюбова при рассмотрении кулоновских сил.

В докладе С. В. Тябликова и В. В. Толмачева (Москва) «К классической теории сильных электролитов» было предложено статистическое обоснование поправки Бьеррума на ассоциацию ионов в растворах электролитов.

В докладе Г. И. Микулина (Верхнее) «Эффект диэлектрического насыщения растворителя в электростатической теории растворов» предложена теория, учитывающая уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя вблизи от ионов.

В докладе В. А. Кожеурова (Челябинск) «К термодинамике ионных растворов с произвольным числом анионов» изложены результаты расчета химических потенциалов компонентов ионных растворов на основе методов, применяемых в теории регулярных растворов.

Несколько докладов было посвящено проблемам сольватации и ассоциации ионов в растворах. В докладе А. М. Сухотина (Ленинград) «Об ассоциации ионов в растворах» изложен обзор ряда исследований автора по теории неводных растворов электролитов. Результаты исследования электропроводности растворов в смесях бутилового спирта с гексаном приведены в докладе Е. М. Рыжкова и А. М. Сухотина «Электролитическое исследование неводных растворов HCl».

В докладе А. М. Сухотина и Л. Д. Щерба «Изучение сольватации ионов в растворах при помощи инфракрасных спектров поглощения» приведены результаты изучения инфракрасных спектров воды, растворенной в ацетонитриле при добавлении в раствор соли. В докладе Н. А. Измайлова, В. А. Кремер, Л. М. Куциной и Е. В. Титова (Харьков) «Исследование взаимодействия кислот с растворителями оптическими методами» показано на основе сочетания криоскопических измерений и данных о спектрах комбинационного рассеяния, поглощения и флуоресценции, что молекулы кислот образуют комплексы с молекулами растворителя на основе водородной связи.

В. П. Васильев (Иваново) в докладе «К вопросу о диссоциации аквокомплексов» изложил результаты полярографических измерений, позволивших определить состав и устойчивость серии аквокомплексов кадмия в водно-спиртовых растворах.

На секции были представлены доклады по ряду других проблем термодинамики растворов электролитов.

Ш. Лендьел (Венгрия) в докладе «Исследование парциальной плотности растворителя в водных растворах электролитов» показал, что парциальная плотность растворителя в растворах электролитов линейно зависит от концентрации. На основе этой зависимости были получены выводы о строении концентрированных растворов электролитов.

К. П. Мищенко и А. М. Пономарева (Ленинград) в докладе «Парциальные моляльные энтропии в системах уксусная кислота — вода и муравьиная

кислота — вода и строение этих растворов» привели результаты расчетов неидеальной части парциальных молальных энтропий компонентов указанных систем для ряда температур.

В докладе Е. Н. Васенко, А. П. Чернявской и Н. В. Черной (Киев) «Инфракрасные спектры и некоторые термодинамические свойства растворов электролитов в формамиде» показано, что экстремальная зависимость коэффициента активности бромистого калия от концентрации его в формамиде может быть объяснена изменением структуры раствора.

В докладе В. В. Александрова и Е. Ф. Ивановой (Харьков) «Термодинамические свойства неводных растворов электролитов» показано, что свободная энергия ионов при переходе от бесконечно разбавленного раствора в воде в такой же раствор в спиртах возрастает. Рассмотрена природа минимумов на кривых зависимости коэффициента активности электролита от концентрации в спиртовых и спирто-водных растворах.

В докладе С. А. Щукарева, Л. С. Лилич, В. Н. Тимофеева (Ленинград) «Об изменении изобарического потенциала при растворении солей в воде» приведены результаты расчета свободной энтальпии галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и других солей, а также энтропии растворения. Авторы предлагают новую классификацию растворов.

В докладе Е. И. Ахумова и Е. В. Пылковой (Ленинград) «Растворимость и пересыщение в системе сульфат натрия — вода при высоких температурах» экспериментальные данные о растворимости и пересыщении в системе сульфат натрия — вода сопоставлены с теоретическими представлениями авторов о пересыщенных растворах.

В докладе Г. И. Микулина (Верхнее) «Термодинамическая интерпретация гидратной теории растворов электролитов» предложен способ расчета избыточной свободной энтальпии растворов.

В докладе С. И. Дракина и В. А. Михайлова (Москва) «Расчет энтропий и теплот гидратации ионов» были приведены результаты расчета энтропий и теплот гидратации 34 ионов по методу, разработанному авторами.

Секция термодинамики растворов неэлектролитов. Проблемы статистической теории растворов неэлектролитов рассматривались в нескольких докладах.

И. З. Фишер и В. С. Кузмич (Минск) в докладе «К молекулярной теории растворимости» предложили статистическую теорию растворимости, основанную на изучении коррелятивных функций распределения молекул системы. Выводы теории для модели твердых шаров хорошо согласуются с опытными данными по ограниченной растворимости газов при высоких давлениях. В докладе В. П. Скрипова (Свердловск) «Флуктуация энергии в растворах и их связь с теплоемкостью» показано, что рост флуктуаций концентрации сопровождается увеличением теплоемкости раствора. В докладе В. В. Ватолло (Москва) «Применение вариационного метода для расчета функции распределения молекул в жидкости» предложен способ вывода соотношений теории жидкостей, развитой Ричардсоном на основе вариационного метода.

В докладе Н. А. Ватолина и О. А. Есина (Свердловск) «Применение теории регулярных растворов к жидким сплавам железа» предложена качественная трактовка термодинамических свойств двойных и тройных жидких углеродистых сплавов на основе выводов теории регулярных растворов.

Доклад Г. Л. Старобинец и В. Ф. Тикавого (Минск) «О зависимости между диэлектрическими и термодинамическими свойствами бинарных смесей полярных и неполярных веществ» был посвящен термодинамическому анализу свойств тройных систем: каучукоподобный высокополимер — неполярный компонент (бензол, четыреххлористый углерод) — полярный компонент (низшие спирты жирного ряда). Предложен способ расчета степени ассоциации молекул компонентов в таких системах. В докладе Г. Л. Старобинец и Н. Г. Арико (Минск) «Термодинамические свойства и структура растворов высокомолекулярных парафиновых углеводородов в бензоле» приведены результаты измерений давления пара бензола над бинарными растворами бензол — смесь нормальных углеводородов. Гексагональная структура жидких высокомолекулярных парафинов приобретает еще большую устойчивость в бензольном растворе благодаря сольватации гексагональных групп молекулами бензола.

В докладе М. Ф. Лантратова и А. Ф. Алабышева (Ленинград) «Термодинамические свойства калия в жидких металлических растворах со свинцом, висмутом и таллием» приведены результаты термодинамических расчетов систем калий — таллий, калий — свинец и калий — висмут на основании измерений электродвижущих сил концентрационных цепей при температурах в интервале 400—600° С.

В докладе В. В. Свентославского и К. П. Земборака (Польша) «О переходе бинарных гетероазеотропов в гомоазеотропы и гомозеотропы» изложены результаты систематического исследования азеотропизма в серии ацетонитрил — *н*-парафины и метиловый спирт — *н*-парафины, позволяющие проследить постепенный переход гомоазеотропов в гетероазеотропы и далее в гетерозеотропы.

Доклад А. Е. Луцкого и Е. М. Обуховой (Харьков) «Ассоциация и концентрационная зависимость физических свойств бинарных смесей» содержал ре-

зультаты исследовании плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости неводных растворов неэлектролитов.

Доклад М. И. Усанович (Алма-Ата) «Об идеальных растворах» был посвящен анализу термодинамических свойств идеальных и неидеальных растворов на основе представлений об образовании молекулярных соединений в растворах и химическом равновесии между молекулами предполагаемых соединений и молекулами исходных компонентов.

В докладе А. С. Баркан (Минск) «О влиянии дополнительных компонентов на растворимость вещества в смешанных средах» изложены результаты выполненных автором обширных экспериментальных исследований влияния третьего (дополнительного) компонента на растворимость солей в воде.

В докладе Л. В. Ланшиной (Москва) «Исследование тонкой структуры релеевского рассеяния света в растворах неэлектролитов» была описана методика измерений тонкой структуры рассеяния света в растворах и приведены некоторые результаты исследования растворов метиловый спирт — бензол, метиловый спирт — четыреххлористый углерод — хлороформ — ацетон.

Секция строения растворов. В докладе С. Минц (Польша) «Взаимодействие протона с молекулами растворителя» приведены результаты измерений поляризуемости молекул воды и спиртов при различных концентрациях ионов водорода. На основании этих данных произведена оценка энергии взаимодействия протона с молекулами растворителя в водных и спиртовых растворах.

В докладе Л. В. Лёвшина (Москва) «Влияние ионизации и ассоциации на оптические свойства сложных органических молекул» рассмотрены процессы ионизации молекул акридинового ряда, происходящие при увеличении концентрации раствора.

Э. Е. Вайнштейн и И. И. Антипова-Каратаева (Москва) представили доклад на тему «Исследования состояния ионов меди в водных и спиртовых растворах по спектрам поглощения». На основании данных об интенсивности, форме и положении полос поглощения иона меди в широком интервале концентраций авторы находят, что молекулы спирта оказывают большое возмущающее действие на оболочку иона меди. Анализ формы полос поглощения двухвалентного иона меди в водных и спиртовых растворах приводит к выводу об их мультиплетной структуре. В докладе И. И. Антиповой-Каратаевой (Москва) «Исследование влияния ближнего окружения на состояние иона хрома по спектрам поглощения растворов и кристаллов квасцов» показано, что определяющее влияние на спектры поглощения ионов трехвалентного хрома имеет ближайшее окружение иона, а не состояние всего растворителя в целом.

В. В. Зелинский, Б. П. Колобков и И. И. Резникова (Ленинград) в докладе «Связь между электронными спектрами поглощения и излучения растворов органических веществ и химической природой растворителя» на основании полученных ими экспериментальных данных приходят к выводу, что действие растворителя на спектры растворенных веществ зависит от химической природы растворителя и, вероятно, обусловливается величиной локальных зарядов на отдельных атомах в молекулах растворителя.

В докладе М. У. Белого (Киев) «Спектральные методы исследования комплексов в растворах» предлагаются новые методы исследования состава, концентрации, константы равновесия и спектра поглощения комплексов растворенного вещества в разведенных растворах.

Г. М. Бартенев (Москва) в докладе «О строении и механизме кристаллизации жидкой эвтектики» приходит к выводу, что жидкая эвтектика состоит из микрообластей с концентрациями, соответствующими твердым растворам компонент и размытыми границами между ними. Линейные размеры этих микрообластей составляют не 25—50 Å.

В докладе А. З. Голик (Киев) «Вязкость и строение растворов электролитов» изложены результаты исследований связи между строением спиртов, а также спиртовых растворов хлористого лития и йодистого калия и физическими свойствами этих жидкостей (вязкость, плотность, электропроводность, критическая температура и др.).

В докладе Г. П. Рошиной (Киев) «Молекулярное рассеяние света в растворах неэлектролитов» были рассмотрены результаты обширных исследований рассеяния света в различного типа растворах с целью изучения флуктуаций, развивающихся в растворах, и уточнения природы самого эффекта рассеяния света.

В докладе Н. Г. Шленкиной (Тула) «Проверка теории молекулярного рассеяния света бинарными растворами» на основании расчетов и теоретического анализа, проведенных совместно с М. И. Шахпароновым, показано, что современная теория рассеяния света в растворах не приводит к количественному совпадению с опытом и нуждается в дальнейшем уточнении.

В докладе М. И. Шахпаронова (Москва) «Поляризация и строение растворов» были развиты основы термодинамики поляризуемости полярных растворов и приведены выводы теории диэлектрической проницаемости растворов с учетом влияния флуктуаций.

В докладе А. М. Саржевского, А. Н. Севченко (Минск) «Люминесцентный метод определения объема сольватных оболочек молекул в растворах»

редложен метод определения объемов сольватных оболочек, основанный на соотошении Левшина — Перрена, связывающем поляризацию люминесценции с длиельностью возбужденного состояния, вязкостью и объемом люминесцирующей мо-екулы. Найдены молекулярные объемы ряда производных фталимида в различных астворителях и их смесях, а также молекулярные объемы некоторых красителей хлорофилла.

После докладов на каждом пленарном и секционном заседаниях происходило лодотворное обсуждение, в котором активное участие принимали физики, физико-химики, представители технических наук, зарубежные гости — участники Совещания. Работа Совещания проходила интенсивно и под знаком творческого взаимодействия различных направлений в теории растворов, объединения и сплочения ученых разных специальностей, работающих в этой области. Совещание внесло большой вклад в дело укрепления и развития исследований по термодинамике и строению растворов в социалистических странах.

Совещание приняло резолюцию, текст которой публикуется ниже.

М. И. Шахпаронов

РЕШЕНИЕ СОВЕЩАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И СТРОЕНИЮ РАСТВОРОВ

Москва, 27—30 января 1958 г.

I. Совещание отмечает успехи в развитии ряда важнейших проблем термодинамики и строения растворов, достигнутые на протяжении последних 10—15 лет в работах советских ученых.

1. Разработаны теоретические основы метода последовательного расчета свойств растворов на основании данных о свойствах молекул компонентов.

2. Развиты новые приближенные методы статистического расчета термодинамических свойств растворов. Даны приближенные решения ряда важных проблем и найдены новые закономерности (теория растворимости, правило подобия, теория ионных расплавов).

3. Успешно развиваются теоретические и экспериментальные исследования по термодинамике многокомпонентных систем, по фазовым равновесиям при высоких давлениях, по теории кислот и оснований, по ионному обмену, по комплексообразованию и сольватации в растворах электролитов, по физико-химическим основам перегонки и ректификации, изучается связь равновесных и неравновесных свойств растворов с их структурой.

4. Особенно следует отметить разработку и успешное применение разнообразных физических и физико-химических методов исследования растворов, в том числе новых для этой области (спектральные методы, рентгенография растворов, рассеяние света, люминесценция, электрические свойства, дилато- и калориметрический методы, измерения вязкости). Полученные указанными и другими методами данные привели к интересным результатам, многие из которых успешно трактуются с точки зрения представления о флуктуационной структуре растворов.

5. Развивающееся сотрудничество физиков, химиков и представителей технических наук разных специальностей и лабораторий разных профилей в исследованиях по теории растворов является необходимым условием успешного решения проблем теории растворов. Объединенная работа ученых разных специальностей в научных совещаниях, посвященных отдельным научным проблемам, весьма плодотворна. Примером успешной совместной работы физиков, химиков и специалистов технических дисциплин является данное совещание по термодинамике и строению растворов.

6. Совещание приветствует активное участие в его работе ученых-специалистов по теории растворов — из Венгерской Народной Республики, Германской Демократической Республики и Польской Народной Республики и выражает уверенность, что научные связи советских ученых с учеными стран народной демократии и других стран будут крепнуть, и будет планомерно развиваться совместная работа ученых разных стран в области физики и химии растворов.

II. Следует отметить, что при наличии успехов в работах советских ученых по термодинамике и строению растворов эта область в Советском Союзе до сих пор недостаточно разрабатывается, число и масштаб работы специальных лабораторий, а во многих случаях и оборудование этих лабораторий недостаточны для интенсивной и продуктивной разработки важнейших проблем физико-химии растворов.

1. Недостаточен повседневный контакт между отдельными исследователями и лабораториями, который обеспечил бы координацию и совместное планирование научной работы.

2. Не применяется или же слабо используется ряд перспективных современных экспериментальных методов исследования, например: нейтронография, парамагнитный резонанс, метод меченых атомов.

3. Не развиваются термодинамические исследования при высоких и низких температурах.

4. Недостаточна по объему и не координируется работа по планомерному изучению точных термодинамических характеристик растворов.

5. Масштаб теоретических исследований недостаточен, и экспериментальные данные зачастую не обобщаются и не используются для развития теории.

6. Мало издается справочников и монографий по термодинамике и по теории растворов как оригинальных — советских авторов,— так и переводов.

7. Номенклатура в области учения о растворах не разрабатывается и не унифицируется.

8. Метрологическая работа в области термометрии и калориметрии находится на очень низком уровне.

9. Высшие учебные заведения почти не выпускают специалистов по химической термодинамике и по физико-химии растворов.

III. Для дальнейшего планомерного и интенсивного развития научных исследований по термодинамике и строению растворов и их приложений к научно-хозяйственным задачам Совещание считает необходимым проведение следующих мероприятий:

1. Расширение и материальное укрепление специальных лабораторий по термодинамике и строению растворов, в том числе:

Лаборатория химии и термодинамики расплавленных сред и лаборатория растворов (ИОНХ АН — Москва).

Лаборатория физико-химии металлургических процессов и шлаков (УПИ— Свердловск).

Лаборатория исследования неводных растворов (ХГУ — Харьков).

Лаборатории химической термодинамики, физической химии растворов и термохимии (МГУ — Москва).

Лаборатория термодинамики и строения растворов электролитов и ионных расплавов (ЛТИ — Ленинград).

Лаборатория химии и термодинамики комплексных соединений (ИХТИ — гор. Иваново).

Лаборатория кафедры неорганической химии (Менделеевский ХТИ — Москва).

Лаборатория высоких температур (Сельхозинститут — Харьков).

Лаборатория кафедры молекулярной физики (КГУ — Киев).

Лаборатория внутрикотловых процессов (ЭНИН АН — Москва).

Лаборатория кафедры котельных установок и химии (МЭМ — Москва).

Лаборатория термических свойств веществ при низких температурах (НИИФТРИ— Комитет мер и стандартов — Москва).

Лаборатория высоких давлений (ГИАП — Москва).

Лаборатории кафедр физической химии, спектроскопии и теории растворов (ЛГУ — Ленинград).

2. Организация научных исследований по термодинамике и строению растворов в Академии наук УССР и КазССР.

3. Организация научных исследований по следующим проблемам:

Термические свойства веществ при температурах выше 2000° С;

термодинамика свободных радикалов в растворах;

термодинамика необратимых процессов;

термодинамика высокополимеров и их растворов;

термодинамика сложных органических электролитов.

4. Усиление исследований по термодинамике природных водных растворов в геологических и геохимических научных учреждениях.

5. Усиление исследований по термодинамике металлических сплавов и металлургических процессов в научных учреждениях по металлургии и металловедению.

6. Исследования различных свойств отдельных важных бинарных и многокомпонентных систем, планомерно проводимые несколькими специализированными лабораториями по тщательно координированным планам.

7. Расширение исследований по термодинамическим свойствам индивидуальных химических соединений, необходимых для экспериментального изучения растворов и теоретических расчетов.

8. Организация производства химических препаратов высокой чистоты по заказам лабораторий.

9. Систематическая публикация обзорных статей по проблемам физико-химии растворов.

10. Организация подготовки и издания больших советских справочников по физико-химическим свойствам индивидуальных химических соединений и растворов.

11. Усиление подготовки молодых работников в области химической термодинамики и физико-химии растворов путем организации соответствующих специализаций и аспирантуры в тех высших учебных заведениях, где для этого имеются благоприятные условия.

12. Организация метрологических работ высокого класса в области термометрии и калориметрии.

IV. Совещание считает желательным проведение в ближайшие годы следующих тематических совещаний (симпозиумов) по отдельным проблемам термодинамики и строения растворов и просит нижеуказанных товарищей взять на себя инициативу по организации этих совещаний:

1. Статистическая физика растворов электролитов — во Львове (проф. А. Е. Глауберман).

2. Межмолекулярное взаимодействие в растворах — в Ленинграде (проф. В. М. Чулановский, проф. К. П. Мищенко и чл.-корр. АН СССР Б. П. Никольский).

3. Физическая химия солевых расплавов и шлаков — в Свердловске (проф. О. А. Есин.)

4. Критические явления и флуктуационная структура растворов — в Москве (проф. И. Р. Кричевский и проф. М. И. Шахпаронов).

5. Строение и физические свойства жидкостей и растворов — в Киеве (проф. А. З. Голик).

6. Растворимость — в Алма-Ата (проф. М. И. Усанович).

Необходимо привлечение к участию в этих совещаниях физиков и химиков различных специальностей и представителей различных разделов технических наук.

Желательна организация при одном из научных центров по металлургии и металловедению совещания по термодинамике твердых и жидких металлических сплавов с привлечением к участию в этом совещании физиков и химиков различных специальностей и представителей технических наук. Желательна организация совещания по физике и химии твердых солевых растворов.

V. Совещание обращает внимание Отделения химических наук АН СССР на отсутствие проблемы жидкого состояния и растворов в списке важнейших проблем АН СССР и считает это неправильным.

VI. Совещание просит Президиум АН СССР принять решительные меры к улучшению публикации результатов научных исследований в Советском Союзе. В настоящее время научные работы печатаются через 1—2 года после их выполнения. Необходимо в ближайшее время увеличить число научных журналов, а также увеличить объем и периодичность имеющихся журналов.

VII. Совещание призывает советских ученых, изучающих растворы, координировать свои работы, концентрируя усилия для разрешения основных и актуальных научных проблем учения о растворах, а также укреплять связи с хозяйственными организациями для оказания всемерной и быстрой помощи народному хозяйству во всех возникающих научно-технических проблемах, связанных с применением растворов.

Принято единогласно на пленарном заседании Совещания 30 января 1958 г.

Председатель оргкомитета Совещания *Я. И. Герасимов*

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Discussion

Communications to the Editor

Miscellany

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефона для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ◡, а подстрочные скобкой ⌒.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$ а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке, тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов кроме общепринятых (т. е., т. п. и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг;* грамм — *г;* грамм-молекула — *г-моль;* милиграммолекула — *мг-моль;* метр — *м,* дециметр — *дм;* сантиметр — *см;* миллиметр — *мм;* литр — *л;* миллилитр — *мл;* квадратный сантиметр — *см*; кубический сантимер — *см*^{3}; орто-, мета-, пара-, — *о- м-* и *п-*; нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *M;* температура кипения — т. кип., температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Технический редактор *П. А. Колгурина*

Т-06687 Подписано к печати 3. VII. 1958 Печ. л. 21,6 + 2 вкл. Уч. изд. л 24,6
Формат бумаги 70 × 108 1/16. Бум л. 8 Зак. 439. Тираж 3575 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.